

SÉRIE A, N° 744.

N° D'ORDRE :
1516.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. André MEYER.

1^{re} THÈSE. — DÉRIVÉS DE LA PHÉNYLISOXAZOLONE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 17 juin 1913, devant la Commission d'Examen.

MM. A. HALLER,	<i>Président.</i>
JEAN PERRIN,	<i>Examineurs.</i>
BLAISE,	
G. URBAIN,	

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1913



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552807_0047

SÉRIE A, N° 744.

N° D'ORDRE :

1516.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. André MEYER,

1^{re} THÈSE. — DÉRIVÉS DE LA PHÉNYLSOXAZOLONE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 11 juin 1913, devant la Commission d'Examen.



MM. A. HALLER,	<i>Président.</i>
JEAN PERRIN,	{ <i>Examineurs.</i>
BLAISE,	
G. URBAIN,	

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1913

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur.	Mécanique analytique et mécanique céleste.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires.	{ CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	GASTON BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KËNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VELAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique rationnelle.
Professeurs.....	HAUG.....	Géologie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	GABRIEL BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	ÉMILE BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	ABRAHAM.....	Physique.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	CARTAN.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CL. GUICHARD.....	Mathématiques générales.
	N.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	N.....	Histologie.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	HEROUARD.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND.....	Géologie.
Professeurs adjoints...	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	COTTON.....	Physique.
	LESPIEAU.....	Chimie.
	GENTIL.....	Pétrographie.
	SAGNAC.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PÉREZ.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
Secrétaire.....	D. TOMBECK.	

A LA MÉMOIRE

DE

MA MÈRE.

A

MON PÈRE.

A

MA SŒUR.

A

MONSIEUR É. JUNGFLEISCH,

MEMBRE DE L'INSTITUT ET DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
PROFESSEUR AU COLLÈGE DE FRANCE.

Hommage de respectueux attachement
et de profonde reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE.

DÉRIVÉS

DE LA PHÉNYLISOXAZOLONE.

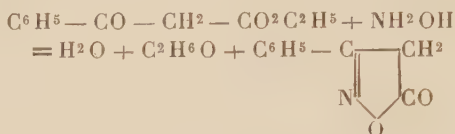
INTRODUCTION.

L. Knorr, étudiant l'action des hydrazines aromatiques sur les β -dicétones et les éthers β -cétoniques, a découvert, en 1883, une série nouvelle de composés azotés, dérivant d'un noyau hétérocyclique, le *pyrazol*. La phénylhydrazine et l'éther acétylacétique, en particulier, conduisent à la phénylméthylpyrazolone, dont les propriétés réactionnelles, très marquées, se prêtent à de multiples transformations. Aussi, ce groupe de substances a-t-il été l'objet de très nombreuses recherches. La préparation industrielle de la phényldiméthylpyrazolone, universellement connue sous le nom d'*antipyrine*, a contribué, dans une large mesure, à l'accroissement de cette branche de la Chimie organique.

Nos connaissances concernant le groupe de l'*isoxazol* sont bien plus restreintes, les représentants de cette classe étant moins facilement abordables. Claisen et Lowmann en ont fait connaître les premiers l'existence. L'hydroxylamine réagit sur la benzoylacétone, comme la phénylhydrazine elle-même, en produisant un anhydride d'oxime, le *phénylméthylisoxazol* ⁽¹⁾.

(¹) CLAISEN et LOWMANN, *D. ch. G.*, t. XXI, 1888, p. 1149.

Quelques années plus tard, en commun avec Zedel, Claisen étendit ses recherches à l'éther benzoylacétique. Cet éther β -cétonique fournit, avec l'hydroxylamine, la *phénylisoxazolone* ⁽¹⁾



Le mécanisme de la formation de ce corps est ainsi comparable à celui qui engendre les pyrazolones. Cette substance a conservé, comme l'éther β -cétonique dont elle dérive, la propriété de se combiner avec le diazobenzène et de donner un composé isonitrosé.

De son côté, et presque simultanément, Hantzsch, par le même procédé, préparait également la *phénylisoxazolone* ⁽²⁾. Reprenant un travail déjà ancien de Westenberger ⁽³⁾, il réussit à isoler la *méthylisoxazolone* : toutefois, l'action de l'hydroxylamine sur l'éther acétylacétique est beaucoup moins nette qu'avec l'éther benzoylacétique, et ne permet pas de compter sur une production régulière de *méthylisoxazolone*.

Depuis, d'autres modes d'obtention des isoxazolones ont été signalés. L'hydroxylamine donne avec le propionylpropionitrile, par exemple, un amido-isoxazol, lequel, par bromuration et réduction subséquente, se transforme en méthyléthylisoxazolone ⁽⁴⁾; une méthode peu différente a permis de préparer les méthyl et phénylisoxazolone-imines ⁽⁵⁾.

Les éthers β -cétoniques- α -alcoylés donnent également

⁽¹⁾ CLAISEN et ZEDEL, *D. ch. G.*, t. XXIV, 1891, p. 140.

⁽²⁾ HANTZSCH, *Ibid.*, t. XXIV, 1891, p. 495.

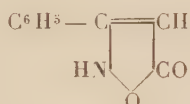
⁽³⁾ WESTENBERGER, *Ibid.*, t. XVI, 1883, p. 2996.

⁽⁴⁾ M. HANRIOT, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXII, 1891, p. 796; *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. V, 1891, p. 773; t. VI, 1891, p. 209.

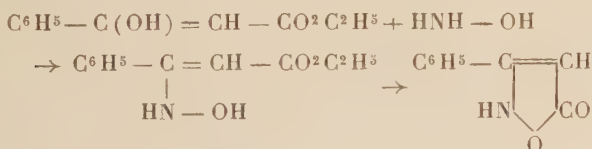
⁽⁵⁾ BURNS, *J. pr. Ch.*, 2^e série, t. XLVII, 1893, p. 122.

lieu à la production d'isoxazolones. Selon Hantzsch et Miolati ⁽¹⁾, cette faculté n'existerait pas pour les éthers monoalcoylbenzoylacétiques, mais cette opinion n'est pas exacte, comme l'a montré un travail récent de MM. Haller et Bauer ⁽²⁾.

Les propriétés des isoxazolones et de quelques-uns de leurs dérivés ont été étudiées par Uhlenhuth ⁽³⁾; en faisant agir l'iodure de méthyle sur le sel d'argent de la phénylisoxazolone, cet auteur obtint un éther méthylique, décomposable par la potasse, avec dégagement de méthylamine; cette expérience l'a conduit à proposer, pour la phénylisoxazolone, la formule tautomère



Cette même constitution a été préconisée, il y a quelques années, par MM. Ch. Moureu et Lazennec ⁽⁴⁾. L'éther β -éthoxy-cinnamique et l'amide phénylpropionique fournissant, sous l'influence de l'hydroxylamine, de la phénylisoxazolone, on peut admettre, par suite, que l'éther β -cétonique réagit, sous la forme énolique, de la manière suivante



Rabe a observé, du reste, la production de deux dérivés

⁽¹⁾ HANTZSCH et MIOLATI, *D. ch. G.*, t. XXVI, 1893, p. 1689.

⁽²⁾ HALLER et BAUER, *C. R. Acad. Sc.*, t. CLII, 1911, p. 1446.

⁽³⁾ UHLENHUTH, *Annalen*, t. CCXCVI, 1897, p. 33.

⁽⁴⁾ Ch. MOUREU et LAZENNEC, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. I, 1907, p. 1079.

benzoylés de la phénylisoxazolone ⁽¹⁾; plus récemment, Oliveri-Mandalà et Coppola ⁽²⁾, en méthylant les isoxazolones à l'aide du diazométhane, ont isolé, dans ce traitement, deux éthers méthyliques, l'un de ces isomères possédant le groupe méthyle rattaché à l'azote.

Les isoxazolones paraissent ainsi capables d'exister sous au moins deux formes *tautomères*, le passage d'un état à l'autre dépendant des conditions expérimentales.

Je me suis proposé d'étudier quelques réactions dans lesquelles la phénylisoxazolone se comporte comme un dérivé méthylénique. Le choix de cette matière première se légitime par la possibilité de la préparer, à partir de l'éther benzoylacétique, avec un rendement quantitatif.

La plupart des composés, décrits dans ce Mémoire, proviennent du remplacement simultané des deux atomes d'hydrogène du groupe CH^2 par un radical bivalent, lequel est alors relié par une double liaison au noyau isoxazolinique. On est alors conduit à des corps doués de coloration. Je serai, en conséquence, amené à rechercher quelles relations existent entre cette propriété et la nature de la molécule qui la possède.

Je diviserai ce sujet en six Parties :

I. *Condensation de la phénylisoxazolone avec les aldéhydes aromatiques.*

II. *Les azométhines dérivées de la phénylisoxazolone.*

III. *Les azoïques mixtes de la phénylisoxazolone.*

IV. *Dibromophénylisoxazolone et dérivés.*

V. *Dérivés indigoïdes de la phénylisoxazolone.*

VI. *Condensation de la phénylisoxazolone avec l'éther mésoxalique.*

Conclusions.

⁽¹⁾ RABE, *D. ch. G.*, t. XXX, 1897, p. 1614.

⁽²⁾ OLIVERI-MANDALÀ et COPPOLA, *R. dei Linc.*, 5^e série, t. XX, I, 1911, p. 244.

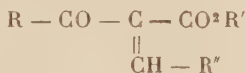
Ces recherches ont été effectuées au Collège de France, dans le Laboratoire de M. le professeur Jungfleisch. Je prie mon excellent Maître de vouloir bien agréer ici l'hommage de mon profond respect et l'expression de ma vive reconnaissance pour ses précieux conseils et ses encouragements.

J'adresse aussi à M. André Wahl, professeur à l'Université de Nancy, qui m'a autrefois associé à ses travaux, l'assurance de mes sentiments de sincère gratitude.

PREMIÈRE PARTIE.

CONDENSATION DE LA PHÉNYLISOXAZOLONE AVEC LES ALDÉHYDES AROMATIQUES.

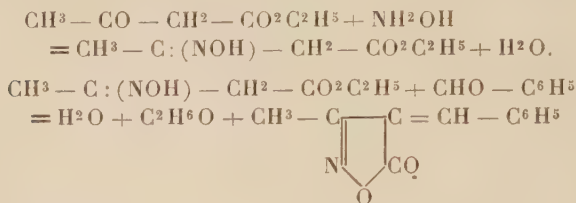
Les éthers β -cétoniques, maloniques, cyanacétiques, les β -dicétones, et, en général, la plupart des corps possédant un groupe CH^2 , compris entre deux radicaux plus ou moins négatifs, sont susceptibles de se condenser avec les aldéhydes, sous l'influence de divers agents, pour donner naissance à des combinaisons non saturées, de la forme



Cette propriété se retrouve dans beaucoup de dérivés de ces composés, dits *méthyléniques*.

Robert Schiff a étudié l'action de l'aldéhyde benzoïque sur l'oxime de l'éther acétylacétique, en présence d'acide chlorhydrique. Le dérivé benzyldénique formé perd aisément de l'alcool, et conduit ainsi à la benzyldène-méthylisoxazolone. D'après ce savant, l'oxime acétylacétique se produit en traitant l'éther β -cétonique par le

chlorhydrate d'hydroxylamine, en présence d'aniline :



En collaboration avec Betti ⁽¹⁾, Schiff a étendu cette réaction à quelques autres aldéhydes de la série cyclique.

Presque simultanément, une autre méthode d'obtention a été indiquée par Knœvenagel et Renner ⁽²⁾. Ces auteurs préparent la benzylidène-méthylisoxazolone en faisant agir le chlorhydrate d'hydroxylamine, en solution alcoolique, sur l'éther benzylidène-acétylacétique. Knœvenagel et Albert ont obtenu, par la même voie, la vanillylidène-méthylisoxazolone, à l'aide de l'éther vanillylidène-acétylacétique ⁽³⁾.

Toutefois, ce procédé ne présente pas un caractère de généralité absolue. Avec les aldéhydes phénols, dans lesquels l'oxhydryle se trouve situé en ortho, par rapport à la fonction aldéhydique, la condensation avec l'éther β-cétonique a lieu dans un sens différent, et fournit, à la place du composé attendu, des cétocoumarines. Ainsi, par exemple, l'aldéhyde salicylique se condense avec l'éther acétylacétique et l'éther benzoylacétique, en présence de pipéridine, pour donner, respectivement, l'acétyl ⁽⁴⁾ et la benzoylcoumarine ⁽⁵⁾; les mêmes éthers

⁽¹⁾ R. SCHIFF; *D. ch. G.*, t. XXVIII, 1895, p. 2731. — SCHIFF et BETTI, *Ibid.*, t. XXX, 1897, p. 1337.

⁽²⁾ KNÖVENAGEL et RENNER, *D. ch. G.*, t. XXVIII, 1895, p. 2996.

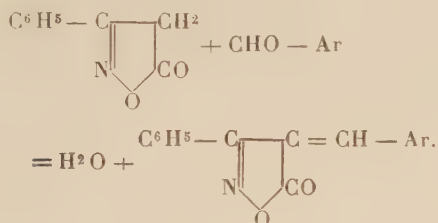
⁽³⁾ KNÖVENAGEL et ALBERT, *Ibid.*, t. XXXVII, 1904, p. 4477.

⁽⁴⁾ KNÖVENAGEL, *Ibid.*, t. XXXI, 1898, p. 732.

⁽⁵⁾ KNÖVENAGEL et ARNOT, *Ibid.*, t. XXXVII, 1904, p. 4497.

produisent, avec l'aldéhyde β -oxy- α -naphthoïque, la naph-tacétyl et la naph-tobenzoylcoumarine ⁽¹⁾: ces coumarines donnent naturellement, avec l'hydroxylamine, des oximes, lesquelles sont isomères des salicylidène et oxynaphtylidène-isoxazolones. Ces méthodes indirectes sont cependant les seules qu'il soit loisible d'utiliser pour la préparation de dérivés de la méthylisoxazolone, l'insuffisance des rendements faisant de ce dernier corps une matière première dispendieuse.

La *phénylisoxazolone* possède également la propriété de se condenser avec les aldéhydes aromatiques, comme M. Wahl et moi l'avons indiqué ⁽²⁾. Cette réaction peut se formuler de la manière suivante :



La phénylisoxazolone se comporte donc, dans ce cas, comme si elle possédait la constitution d'un dérivé méthylénique.

Les composés, ainsi obtenus, sont tous colorés, alors que la phénylisoxazolone est incolore. Leur couleur varie avec la nature du radical aromatique qu'ils renferment.

L'examen de ces résultats m'a permis d'observer quelques relations entre la coloration et la constitution respective de ces dérivés. Je me suis, en conséquence, proposé de les rechercher d'une manière plus précise,

⁽¹⁾ KNÆVENAGEL et SCHRÖTER, *Ibid.*, t. XXXVII, 1904, p. 4484 et 4486.

⁽²⁾ A. WAHL et André MEYER, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXLVI, 1908, p. 638; *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. III, 1908, p. 951.

et, dans ce but, j'ai préparé quelques nouveaux représentants du type ci-dessus. L'ensemble de cette étude m'a conduit alors à quelques conclusions d'un caractère général. Avant de les exposer, il me paraît nécessaire de rappeler brièvement les propriétés des produits déjà mentionnés dans la Note précitée et, d'autre part, de décrire les corps nouvellement étudiés ⁽¹⁾. Ce sera l'objet d'un premier Chapitre. La comparaison entre la couleur et la constitution en formera un second; enfin, un dernier Chapitre s'occupera spécialement des phénomènes d'*halochromie* chez ces dérivés ⁽²⁾.

CHAPITRE I.

Propriétés des produits de condensation de la phénylisoxazolone avec les aldéhydes.

La condensation des aldéhydes cycliques avec la phénylisoxazolone a lieu, dans la plupart des cas, en solution alcoolique. Une molécule de phénylisoxazolone est additionnée de la quantité équimoléculaire d'aldéhyde. On ajoute de l'alcool et l'on chauffe quelques instants au bain-marie. On observe presque aussitôt une coloration qui augmente rapidement, puis la liqueur se trouble et le produit de condensation se précipite. Il est inutile, le plus souvent, d'employer un catalyseur, tel que la pipéridine ou la diéthylamine; leur addition ne fait qu'accélérer la vitesse de réaction. Lorsqu'on opère à froid, la combinaison demande plusieurs jours pour devenir intégrale : elle est alors favorablement influencée par quelques gouttes des adjuvants précités.

La vitesse de combinaison est assez variable, suivant la nature de l'aldéhyde réagissante. Avec l'aldéhyde

⁽¹⁾ André MEYER, *C. R. Acad. Sc.*, t. CLV, 1912, p. 841.

⁽²⁾ André MEYER, *Ibid.*, t. CLVI, 1913, p. 714.

salicylique, par exemple, ou l'orthovanilline, qui possèdent un oxhydyle en position ortho, la condensation est notablement plus lente qu'avec les aldéhydes dans lesquelles cet auxochrome se trouve en position para. Il faut chauffer, dans ce cas, beaucoup plus longtemps, toutes conditions égales d'ailleurs, pour que la réaction s'effectue. Les propriétés de l'aldéhyde salicylique, du reste, l'ont quelquefois fait considérer comme possédant une formule tautomère ⁽¹⁾ :



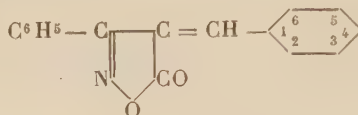
Les dérivés correspondant aux aldéhydes cycliques suivantes ont été préparés, en commun avec A. Wahl :

Benzaldéhyde, cinnamaldéhyde, furfurol, *p*-diméthylaminobenzaldéhyde, salicylaldéhyde, *p*-oxybenzaldéhyde, β -oxy- α -naphthaldéhyde, vanilline, aldéhyde anisique et enfin pipéronal. Le Tableau ci-dessous résume les propriétés principales de ces composés.

Aldéhyde.	Propriétés.	Point de fusion.	Couleur de la solution	
			dans SO ⁴ H ² concentré.	dans les alcalis.
Benzoïque.....	Paillettes jaune très clair.	191°	Jaune.	Insoluble.
Cinnamique.....	Feuillets orangé clair.	160°	Rouge orangé.	Id.
Furfurol.....	Tables brunes.	132°-133°	Jaune.	Id.
<i>p</i> -diméthylamino- benzoïque.....	Paillettes rouges.	184°	Orangé.	Id.
Salicylique.....	Fines aiguilles jaune d'or.	187°-188°	Rouge foncé.	Rouge.
<i>p</i> -oxy-benzoïque...	Longues aiguilles jaunes.	206°-207°	Jaune.	Jaune orangé.
β -oxy- α -naphthoïque.....	Fines aig. soyeuses jaune pâle.	223°	Jaune orangé.	Rouge vineux.
Vanilline.....	Aig. jaune d'or.	213°	Rouge orangé.	Rouge.
Anisique.....	Aig. jaune clair.	164°-165°	Jaune foncé.	Insoluble.
Pipéronal.....	Feuillets jaune clair.	208°-209°	Rouge foncé.	Id.

(1) HANTSZCH, *D. ch. G.*, t. XXXIX, 1906, p. 3088.

Ces dérivés constituent ainsi une nouvelle classe de colorants, dont le *chromogène* est la *benzylidène-phényl-isoxazalone*

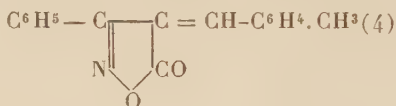


L'introduction d'*auxochromes* dans le noyau benzénique modifie, en effet, la nuance et fournit ainsi de véritables matières colorantes, qui présentent, bien qu'à un degré peu intense, de réelles propriétés tinctoriales.

Le dérivé diméthylaminobenzoïque teint la soie et la laine en jaune orangé, en bain acétique dilué, ainsi que le coton mordancé au tanin et à l'émétique. Avec les colorants hydroxylés, il n'a pas été possible de faire des essais de ce genre, car leurs solutions, même dans les carbonates alcalins, se décolorent très rapidement par hydrolyse.

PARAMÉTHYLBENZYLIDÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE

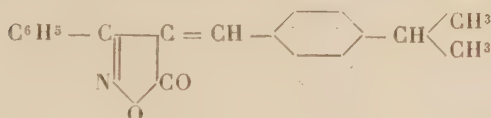
OU *p*-TOLUYLÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE.



Obtenu avec l'aldéhyde *p*-toluique, ce composé cristallise dans l'alcool, dans lequel il est très peu soluble, en fines aiguilles jaune soufre, fondant à 177°-178°, en se décomposant. Ce dérivé est très peu soluble à froid dans le benzène et dans l'acide acétique, plus soluble dans l'acétone ou le chloroforme. Il est insoluble dans les alcalis. L'acide sulfurique concentré le dissout en jaune foncé, l'eau reprécipitant le colorant inaltéré.

Analyse. — Substance, 0^g,1541; azote, 7^{cm}³,5, à 16°, sous H₀—*f*=745^{mm},4. Trouvé pour 100 : N, 5,64. Calculé pour C¹⁷H¹³O²N : N, 5,32.

ISOPROPYLBENZYLIDÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE

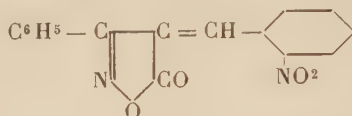


L'aldéhyde cuminique conduit à la *cuminylidène-phénylisoxazolone*, qui est purifiée par plusieurs cristallisations dans l'alcool, et enfin dans l'acide acétique bouillant. Ce corps est constitué par de belles lamelles jaune d'or, à reflets brillants, dont l'aspect est assez semblable à celui de l'iodure de plomb. Très peu soluble dans l'alcool, il se dissout facilement dans le chloroforme ou l'éther acétique. Il fond à 147°-148°; sa solution sulfurique est jaune foncé.

Analyse. — Substance : 0^g, 1430; azote, 6^{cm}³, 4, à 18°, 5, sous H₀ — *f* = 747^{mm}, 7. Trouvé pour 100 : N, 5, 15. Calculé pour C¹⁹H¹⁷O²N : N, 4, 81.

Les trois nitrobenzaldéhydes se condensent également avec la phénylisoxazolone. Toutefois, l'existence du groupe nitré exerce une influence retardatrice et paralyse, surtout pour le dérivé *ortho*, l'aptitude réactionnelle de la fonction aldéhydique. Je n'ai pas réussi à produire cette combinaison dans de bonnes conditions, en milieu alcoolique, même en présence d'agents catalytiques. Elle s'effectue, au contraire, en milieu acétique, au bain-marie, en ajoutant, à la solution équimoléculaire de phénylisoxazolone et d'aldéhyde, quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Dans le cas des aldéhydes *méta* et *para*, le produit de condensation se précipite, au bout de quelques instants, avec un rendement théorique; l'orthonitrobenzaldéhyde réagit beaucoup plus lentement, et ne fournit qu'une quantité relativement minime du composé cherché.

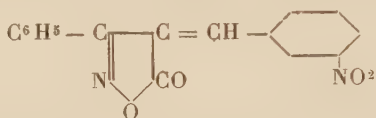
ORTHONITROBENZYLIDÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE



On l'obtient par cristallisation dans l'acide acétique ou dans l'alcool, en fines aiguilles, d'un jaune très clair, peu solubles dans l'alcool bouillant, plus solubles dans l'acide acétique. Ce composé fond à 132°-133°; sa solution sulfurique est jaune clair.

Analyse. — Substance : 0^g, 1466; azote, 12^{cm}³, 6, à 22°, sous H₀ — *f* = 747^{mm}. Trouvé pour 100 : N, 9,77. Calculé pour C¹⁶H¹⁰O⁴N² : N, 9,52.

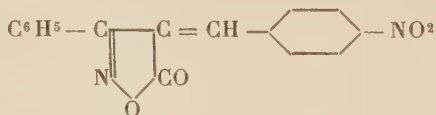
MÉTANITROBENZYLIDÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE



Par recristallisation dans l'acide acétique, ce composé donne de petits cristaux prismatiques jaune foncé, très peu solubles dans les solvants usuels, fondant à 138°-139°. Insoluble dans les alcalis, il se dissout en jaune dans l'acide sulfurique concentré.

Analyse. — Substance, 0^g, 1565; azote, 13^{cm}³, 2 à 21°, sous H₀ — *f* = 750^{mm}. Trouvé pour 100 : N, 9,66. Calculé : N, 9,52.

PARANITROBENZYLIDÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE

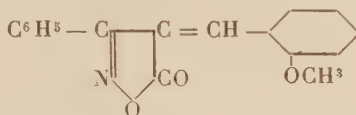


Ce troisième isomère forme de fines aiguilles enchevêtrées, de coloration jaune clair; très peu solubles dans

l'acide acétique ou l'alcool, leur meilleur dissolvant est le benzène. Ce produit fond à 179°-180°, en se décomposant, et se dissout en jaune clair dans l'acide sulfurique concentré.

Analyse. — Substance, 0^g, 1049; azote, 8^{cm}³, 7, à 18°, sous H₀ — *f* = 744^{mm}, 7. Trouvé pour 100 : N, 9, 53. Calculé : N, 9, 52.

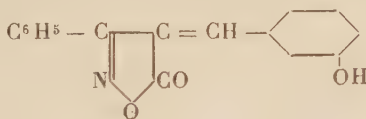
O-MÉTHOXYBENZYLIDÈNE OU O-ANISYLIDÈNE-PHÉNYL-
ISOXAZOLONE



L'aldéhyde méthylsalicylique ou ortho-anisique a été préparée en méthylant l'aldéhyde salicylique, à l'aide du sulfate de méthyle, suivant les indications de Baeyer et Villiger (¹). Son produit de condensation avec la phénylisoxazolone fournit, après cristallisation dans l'alcool, de petits prismes jaune foncé, très solubles dans le chloroforme. Ils fondent à 165°-166°, en se décomposant, et produisent une solution rouge orangé foncé avec l'acide sulfurique.

Analyse. — Substance, 0^g, 1760; azote, 7^{cm}³, 8, à 17°, sous H₀ — *f* = 743^{mm}, 7. Trouvé pour 100 : N, 5, 10. Calculé pour C¹⁷H¹³O³N : N, 5, 02.

MÉTA-OXYBENZYLIDÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE



La condensation de la phénylisoxazolone avec la méta-

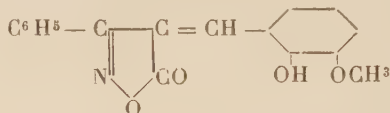
(¹) BAEYER et VILLIGER, *D. ch. G.*, t. XXXV, 1902, p. 3023.

oxybenzaldéhyde ⁽¹⁾, en solution alcoolique est assez lente, même en présence de pipéridine. Ce dérivé se présente en fines aiguilles jaune très clair, beaucoup moins colorées que les isomères ortho- et para- oxy- correspondants, et dont la nuance est à peine plus foncée que celle de la benzylidène-phénylisoxazolone. Il fond à 197° en se décomposant. Au contact des alcalis, il se colore en jaune orangé et s'y dissout en jaune, mais la solution se décolore presque aussitôt; par neutralisation, le colorant primitif se reprécipite. Ce phénomène est dû sans doute à la rupture du noyau hétérocyclique, lequel se reforme, lors du traitement par un acide. C'est du reste un fait général chez tous les composés hydroxylés de cette série.

En présence de l'acide sulfurique, ce corps prend une coloration rouge orangé et se dissout en orangé foncé.

Analyse. — Substance, 0^g, 1738; azote, 7^{cm}³, 95, à 15°, sous H₀ — *f* = 752^{mm}, 7. Trouvé pour 100 : N, 5,39. Calculé pour C¹⁶H¹¹O³N; N, 5,28.

O-OXY-*m*-MÉTHOXYBENZYLIDÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE
OU ORTHOVANILLILYDÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE



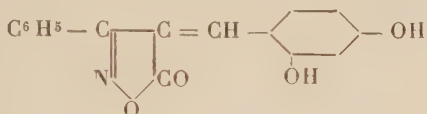
La matière première pour la préparation de ce composé est l'orthovanilline, isomère de la vanilline. Le colorant résultant s'obtient en longues et fines aiguilles jaune paille, très peu solubles dans l'alcool, se dissolvant mieux dans l'acide acétique. Il fond, en se décomposant, à 180°-181°. Les alcalis produisent une dissolution rouge violet foncé; l'acide sulfurique, une solution rouge grenat.

(1) Ce produit m'a été procuré par la manufacture de matières colorantes Cassella.

L'ortho vanilline possède une coloration jaune assez intense; la vanilline au contraire est incolore : c'est cependant le dérivé de cette dernière dont la couleur est le plus foncé.

Analyse. — Substance, 0^g, 1740; azote, 6^{cm}³, 9, à 16°, sous H₀—f=751^{mm}, 2. Trouvé pour 100 : N, 4,63. Calculé pour C¹⁷H¹³O⁴N : N, 4,74.

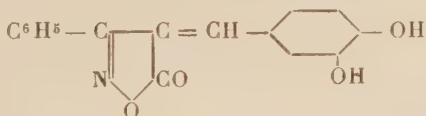
O-DIOXYBENZYLIDÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE OU RÉSOR-CYLIDÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE



Très peu soluble dans les dissolvants usuels, elle constitue, après cristallisation dans l'acide acétique, de fines aiguilles jaune foncé, se décomposant vers 280°. Au contact des alcalis, elle prend une coloration rouge et s'y dissout en jaune orangé; sa solution sulfurique est jaune foncé.

Analyse. — Substance, 0^g, 1278; azote, 5^{cm}³, 35, à 21°, sous H₀—f=751^{mm}, 5. Trouvé pour 100 : N, 4,81. Calculé pour C¹⁶H¹¹O⁴N : N, 4,98.

MÉTA- PARADIOXY-BENZYLIDÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE



Cet isomère du corps précédent provient de l'aldéhyde protocatéchique. Il cristallise de l'acide acétique ou de l'alcool en petits cristaux brun marron, à reflets métalliques. Il se décompose vers 202°-203°. Il se dissout dans les alcalis en rouge violet foncé; avec l'acide sulfurique, on obtient une liqueur rouge bordeaux foncé.

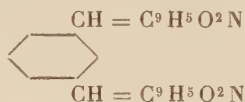
La présence de deux oxhydryles en position *ortho*

confère à ce colorant la propriété de tirer sur mordants métalliques. En solution aqueuse légèrement alcalinisée par le bicarbonate de sodium, les bandelettes mordancées aux oxydes métalliques de MM. Scheurer et Brylinski sont teintes en nuances suivantes :

Fer : brun chocolat; *titane* : rouge brun; *aluminium*, *zirconium*, *thorium* : rouge orangé; *chrome*, *bismuth*, *yttrium* : rougeâtre; *plomb*, *glucinium*, *cérium* : rose; *étain* : jaune orangé.

Analyse. — Substance, α^D_{20} , 1326; azote, 5cm^3 , 9, à 18° , sous $H_0 - f = 752^{\text{mm}}$, 7. Trouvé pour 100 : N, 5,17. Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{11}\text{O}^3\text{N}$: N, 4,98.

ISOPHTALYLIDÈNE-*bis*-PHÉNYLISOXAZOLONE

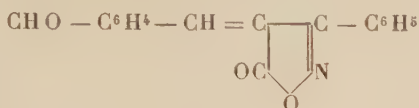


L'*aldéhyde métaphthalique* se condense difficilement avec la phénylisoxazolone, en milieu alcoolique, même en présence de pipéridine. En solution acétique, avec addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, une molécule d'aldéhyde fournit en quelques instants, avec deux molécules de phénylisoxazolone, un composé jaune. Le rendement est presque théorique.

Recristallisé dans l'acide acétique, il s'obtient en fines aiguilles jaune clair, fondant à 212° - 213° en se décomposant, et solubles en jaune dans l'acide sulfurique concentré.

Analyse. — Substance, α^D_{20} , 1551; azote, 9cm^3 , 2, à 16° , sous $H_0 - f = 731^{\text{mm}}$. Trouvé pour 100 : N, 6,74. Calculé pour $\text{C}^{26}\text{H}^{16}\text{O}^4\text{N}^2$: N, 6,67.

TÉRÉPHTALYLIDÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE



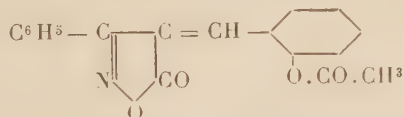
L'aldéhyde téréphtalique se différencie de son isomère méta par sa rapide condensation en milieu alcoolique, à chaud, en présence de pipéridine. Au bout de quelques minutes, avec une solution des deux composants, en proportions équimoléculaires, il y a quantitativement formation d'un précipité jaune foncé. Une recristallisation dans le xylène, dans lequel, même à l'ébullition, ce corps est très peu soluble, fournit des aiguilles microscopiques, jaune foncé, décomposables au-dessus de 300°. Sa solution sulfurique est jaune foncé.

Le même produit est obtenu avec deux molécules de phénylisoxazolone pour une seule d'aldéhyde.

Analyse. — Substance, 0^g, 1305; azote, 5^{cm}³, 8, à 16°, 5, sous H₀ — *f* = 732^{mm}. Trouvé pour 100 : N, 5,05. Calculé pour C¹⁷H¹¹O³N : N, 5,05.

Je n'ai pu caractériser la fonction aldéhydique libre par combinaison, par exemple, avec la phénylhydrazine. Ce réactif provoque, en effet, à la place de la double liaison, le dédoublement de ces produits de condensation, en donnant l'hydrazone correspondant à l'aldéhyde combinée avec la phénylisoxazolone.

ACÉTYLSALICYLIDÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE



On dissout la salicylidène-phénylisoxazolone dans l'anhydride acétique, et l'on ajoute deux gouttes d'acide

sulfurique concentré; la liqueur devient rouge orangé. On chauffe environ 1 heure au bain-marie et, après refroidissement, on précipite par l'eau. Le dérivé acétylé est recristallisé dans l'acide acétique. Il constitue de petits cristaux jaune clair, fondant à 142° - 143° , en se décomposant, insolubles dans les alcalis, et se dissolvant en rouge orangé dans l'acide sulfurique.

Analyse. — Substance, 0° , 1770; azote, 7^{cm^3} , 45, à 22° , sous $H_0 - f = 744^{\text{mm}}$, 6. Trouvé pour 100 : N, 4,77. Calculé pour $C^{18}H^{13}O^4N$: N, 4,56.

ACTION DE LA PHÉNYLHYDRAZINE SUR LA BENZYLIDÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE. — La benzylidène-phénylisoxazolone, chauffée en présence d'alcool, avec la quantité équimoléculaire de phénylhydrazine, fournit une solution, de laquelle l'eau précipite un composé incolore. Ce produit, recristallisé dans l'alcool dilué, fond à 151° - 152° et constitue la *benzylidène-phénylhydrazone* $C^6H^5.CH=NH-NH-C^6H^5$.

Analyse. — Substance, 0° , 1320; azote, 16^{cm^3} , 45, à 22° , sous $H_0 - f = 740^{\text{mm}}$. Trouvé pour 100 : N, 14,04. Calculé pour $C^{13}H^{12}N^2$: N, 14,28.

Quant aux caux mères, évaporées, elles abandonnent une résine brune, d'où l'on extrait, par dissolution dans le carbonate de sodium, une très faible quantité d'un corps présentant les propriétés de la phénylisoxazolone. Il reste ensuite un sirop incristallisable, dont la nature n'a pu être déterminée.

La phénylhydrazine provoque donc la rupture de la molécule à l'endroit de la double liaison, en s'emparant du reste aldéhydique combiné à la phénylisoxazolone.

ACTION DU BROME. — La benzylidène-phénylisoxazolone, à froid, en milieu chloroformique ou acétique, ne fixe pas le brome. A chaud, le produit se décompose : il se dégage de l'acide bromhydrique, et après évaporation dans le vide, ou précipitation par l'eau, on obtient un

liquide sirupeux, rougeâtre, doué d'une odeur piquante, et rappelant aussi le benzonitrile ou les amandes amères.

Enfin, des essais d'hydrogénation de la benzylidène-phénylisoxazolone ont fourni une substance blanchâtre, mais qui n'a pu être suffisamment étudiée, par suite de son instabilité. Elle est, en effet, extrêmement oxydable : ses solutions brunissent rapidement et abandonnent des produits résineux lorsqu'on essaie de la purifier par cristallisation.

Des tentatives de condensation, effectuées avec les aldéhydes de la série grasse, n'ont pas donné de résultats. On observe bien la production de colorations intenses en les faisant réagir sur la phénylisoxazolone, mais on est conduit à des sirops épais ne distillant pas sans décomposition sous pression réduite, et ne cristallisant pas davantage. Ceci se produit avec l'acétaldéhyde, l'aldéhyde valérique, l'œnanthol, le citral, et aussi avec l'aldéhyde phénylacétique. En ce qui concerne les cétones simples, acétophénone, benzophénone, cyclohexanone, et les cétones aliphatiques, on constate le même insuccès.

CHAPITRE II.

Relations entre la coloration et la constitution des dérivés de la phénylisoxazolone.

La recherche de relations générales entre la couleur d'un composé organique et sa constitution chimique présente un intérêt considérable, pour le chimiste comme pour le physicien. On doit à Otto N. Witt ⁽¹⁾ les premiers essais théoriques dans cette direction. Ce savant a reconnu, en effet, que l'existence de la coloration est intimement liée à la présence de certains groupes d'atomes ou de

⁽¹⁾ Otto N. WITT, *D. ch. G.*, t. IX, 1876, p. 522; *Ibid.*, t. XXI, 1888, p. 325.

radicaux, renfermant presque toujours des doubles liaisons aliphatiques. L'introduction, dans un corps incolore, de ces *chromophores*, tels que —N=N— , conduit à une substance colorée ou *chromogène*. Mais un tel dérivé n'est pas encore une matière colorante véritable : ce n'est que par l'adjonction de groupes salifiables, tels que OH, NH^2 , etc., ou *auxochromes*, qu'il en acquiert les propriétés.

Les produits de condensation des aldéhydes et de la phénylisoxazolone possèdent sans nul doute le caractère de réels colorants. Leurs aptitudes tinctoriales sont, il est vrai, peu prononcées. Cependant, au sens de Otto N. Witt, la *benzylidène-phénylisoxazolone* n'en constitue pas moins une molécule *chromogène*.

J'examinerai, en premier lieu, quelles modifications provoque, dans les propriétés de la benzylidène-phénylisoxazolone, l'introduction d'*auxochromes*. En second lieu, je comparerai les dérivés de la phénylisoxazolone à des colorants possédant le même *chromophore*.

I. — INFLUENCE DES AUXOCHROMES SUR LA COLORATION.

Les substitutions agissent à la fois par leur nature et par la position qu'elles occupent dans le noyau benzénique.

Dérivé aminé. — Le groupe $\text{N(CH}_3)_2$, en para ou position 4, produit un changement considérable de la couleur, il conduit en effet à un colorant rouge.

Dérivés phénoliques. — Les *oxydryles* provoquent une exaltation beaucoup moins marquée : les dérivés phénoliques sont colorés du jaune clair au brun marron. On peut, à leur sujet, faire les observations suivantes :

1° Les colorants phénoliques dans lesquels le groupe OH est libre possèdent respectivement des nuances plus foncées que celles de leurs éthers.

Le dérivé salicylidénique est *jaune d'or*, son éther méthylrique est *jaune clair*; le dérivé protocatéchique est *marron*, celui de la vanilline est *jaune d'or*; enfin, la pipéronylidène-phénylisoxazolone, dans laquelle les deux hydroxyles sont éthérifiés, est douée d'une coloration *jaune clair*.

L'acétylation de la fonction phénol produit une plus grande rétrogradation de la nuance que la méthylation.

2° *La coloration varie avec la place des groupes OH.*

L'introduction en *méta* d'un seul OH modifie très peu la nuance de la benzylidène-phénylisoxazolone; au contraire, s'il est situé en *ortho* ou en *para*, la couleur est notablement accentuée vers l'orangé.

Parmi les dérivés dihydroxylés, ceux possédant un OH en *ortho* sont *moins colorés* que leurs isomères où il se trouve en *para*, ce qui est, par exemple, le cas des dérivés des vanillines; l'*ortho* est *jaune*, l'isomère *para*, *jaune orangé*.

3° *Les solutions alcalines des dérivés orthohydroxyles sont douées de colorations beaucoup plus intenses que celles des isomères méta et para.*

Le composé salicylidénique se dissout en *rouge foncé* dans les lessives alcalines, l'isomère *para*, en *jaune orangé*; pour le dérivé de l'*orthovanilline*, on obtient une liqueur *violet rouge*, l'isomère *para* prend une coloration *rouge* au contact des alcalis et se dissout en *rouge orangé*. Quant au dérivé dihydroxylé 2.4, lequel contient à la fois un OH en *ortho* et un autre en *para*, sa solution présente une coloration intermédiaire *jaune orangé foncé*.

4° *On constate, pour la coloration des solutions dans l'acide sulfurique concentré, les mêmes relations.* L'éthérification modifie simplement la nuance, sans changer sensiblement la couleur de la solution.

Les dérivés de l'aldéhyde salicylique ou de ses éthers

sont solubles en *rouge* ou en *rouge orangé* dans SO^4H^2 ; leurs isomères para-oxybenzoïque et anisique, en *jaune*; pour le colorant de l'orthovanilline, on obtient une solution *rouge grenat foncé*; l'isomère *para* se colore en *rouge* au contact de l'acide et s'y dissout en *rouge orangé*.

Le dérivé métagydroxylé fournit une solution *orangée*, de couleur intermédiaire entre celles des séries *ortho* et *para*.

Dérivés nitrés. — Des trois composés nitrés, c'est le dérivé *méta* le plus coloré et l'*ortho* le moins. C'est à peu près l'inverse de ce qui existe pour les colorants monohydroxylés. Le groupe NO^2 exerce son influence principalement en *méta*, ce qui est, du reste, assez général.

II. — RELATIONS AVEC LES COLORANTS CONTENANT LE CHROMOPHORE $\text{CO}-\text{C}=\text{C}$.

Dans ces dérivés de la phénylisoxazolone, la coloration est provoquée par la création du complexe $\text{CO}-\text{C}=\text{C}$, dans lequel le groupe CO fait partie de la chaîne hétérocyclique; ce complexe, suivant Kostanecki, constitue un *double chromophore* ⁽¹⁾. Or ce chromophore existe précisément dans diverses séries de matières colorantes, dans lesquelles le groupe CO se trouve également dans une chaîne fermée, et engendrées dans des réactions analogues, c'est-à-dire par la condensation de molécules incolores, contenant un groupe CH^2 négatif, avec les aldéhydes aromatiques.

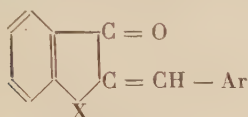
Tels sont les dérivés de la phénylméthylpyrazolone ⁽²⁾, dont la constitution se rapproche beaucoup de celle de

⁽¹⁾ KOSTANECKI, *Arch. Sc. ph. Genève*, 4^e série, t. II, 1896. — KOSTANECKI et FELICIA ZWAYER, *D. ch. G.*, t. XLI, 1908, p. 1335.

⁽²⁾ L. KNORR, *Annalen*, t. CCXXXVIII, 1887, p. 179. — J. TAMBOR, *D. ch. G.*, t. XXXIII, 1900, p. 864.

la phénylisoxazolone, de l'indoxyle (*indogénides*) ⁽¹⁾, de l'indanedione (*carbindogénides*) ⁽²⁾, de la coumaranone (*oxindogénides*) ⁽³⁾, de l'isocoumaranone (*iso-oxindogénides*) ⁽⁴⁾, de l'oxindol (*iso-indogénides*) ⁽⁵⁾, de l'oxythionaphène (*thio-indogénides*) ⁽⁶⁾, du thio-oxindol (*iso thio-indogénides*) ⁽⁷⁾, etc.

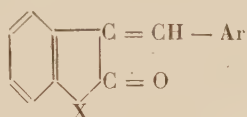
Leurs formules sont représentées respectivement par les schémas ci-dessous :



Indogénides.

(X = NH, O, S, CO)

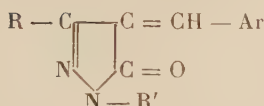
X = NH, indogénides
O, oxindogénides
S, thio-indogénides
CO, carbindogénides



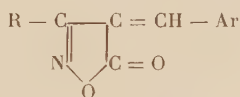
Iso-indogénides.

(X = NH, O, S)

X = NH, iso-indogénides
O, iso-oxindogénides
S, iso-thio-indogénides



Pyrazol-indogénides.



Isoxazol-indogénides.

Dans toutes ces molécules, on peut apercevoir une

⁽¹⁾ BAEYER, *D. ch. G.*, t. XVI, 1883, p. 2197. — NÆLTING, *Soc. ind. Mulhouse*, t. LXXII, 1902, p. 236.

⁽²⁾ KOSTANECKI, *D. ch. G.*, t. XXX, 1897, p. 1184. — KOSTANECKI et LACZKOWSKI, *Ibid.*, t. XXX, 1897, p. 2138.

⁽³⁾ KOSTANECKI et ses collaborateurs, *Ibid.*, t. XXIX, 1896, p. 1888; t. XXX, 1897, p. 2951; t. XXXI, 1898, p. 1759; t. XXXII, 1899, p. 309 et suiv. — FÉLIX et FRIEDLAENDER, *Mon.*, t. XXXI, 1910, p. 66.

⁽⁴⁾ KOSTANECKI, CZAPLICKI et LAMPE, *Ibid.*, t. XLII, 1909, p. 835.

⁽⁵⁾ A. WAHL et P. BAGARD, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXLIX, 1909, p. 132; *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. V, 1909, p. 1033.

⁽⁶⁾ P. FRIEDLAENDER, *Mon.*, t. XXX, 1909, p. 347.

⁽⁷⁾ MARSCHALK, *D. ch. G.*, t. XLV, 1912, p. 1481.

intéressante analogie de configuration. Aussi, malgré la différence profonde existant entre les noyaux indolique et isoxazolique, je propose de désigner les colorants isoxazoliques par le terme d'*isoxazolindogénides*. Cette nomenclature permettra d'abrégier le langage, sans offrir toutefois d'ambiguïté. Elle ne constitue pas, en réalité, une innovation : d'après Knorr lui-même (*loc. cit.*), les dérivés de la pyrazolone « correspondent par leur enchaînement atomique, aux indogénides de la série de l'indigo ». L'extension précédente sera donc légitime, en admettant, avec Tambor (*loc. cit.*), pour ces mêmes composés, l'expression d'*indogénides de la série du pyrazol*.

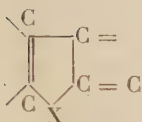
La coloration des *méthylisoxazolindogénides* ne s'éloigne pas notablement de celle des dérivés phénylés.

Les *pyrazolindogénides* possèdent des colorations allant du rouge orangé au violet foncé, alors que les *isoxazolindogénides* varient du jaune clair au rouge. Le remplacement du groupe *imide*, dans la chaîne hétérocyclique, par l'oxygène, produit donc une profonde modification de la couleur; le groupe NH ou NR jouit ainsi, dans la série du pyrazol, du même caractère fortement auxochrome que dans le groupe de l'indigo : il paraît y avoir en effet, une différence analogue entre les *indogénides* et les *oxindogénides*. Les *iso-oxindogénides*, qui possèdent une constitution comparable, jusqu'à un certain point, à celle des *isoxazolindogénides*, s'en rapprochent également par leurs colorations.

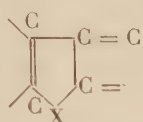
Il ne semble toutefois pas que l'existence du *chromophore* $O \equiv C - C = C$, soit, comme le pense Kostanecki, la cause essentielle de la coloration des indogénides et de leurs congénères. On connaît de nombreux composés organiques incolores possédant ce même groupement. Tels sont, entre autres, le benzylidène-camphre ⁽¹⁾ et

(1) A. HALLER, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXIII, 1891, p. 22; *Ibid.*,

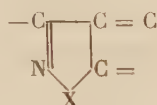
ses homologues, la benzylidène-cyclohexanone et d'autres composés alicycliques du même type. Mais, par suite de la formation de ce complexe, qui crée ainsi une double liaison supplémentaire, la molécule devient alors le support d'un système de doubles liaisons conjuguées croisées $C-C=$, analogue à celui qu'on trouve, par



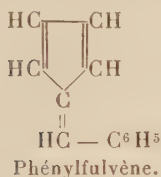
Indogénides.



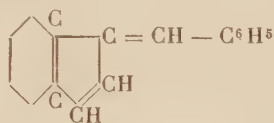
Iso-indogénides.

Pyrazol et
isoxazol-
indogénides.

exemple, dans les intéressants carbures colorés de Thiele, dérivant du *fulvène* ou de l'*indène* :



Phénylfulvène.



Benzylidène-indène.

L'apparition de la couleur dans ce groupe de composés correspondrait à un état particulier de non-saturation de la molécule ⁽¹⁾.

t. CXXVIII, 1899, p. 1270. Suivant MM. Haller et Bauer, c'est seulement par l'introduction d'auxochromes puissants, tels que $N(CH_3)^2$, dans le benzylidène-camphre, qu'apparaît la coloration. D'autre part, les oxybenzylidène-camphres, incolores eux-mêmes, se dissolvent en jaune dans les alcalis. (C. R. Acad. Sc., t. CXLVIII, 1909, p. 1490).

(1) L'isothuyone et la thuyone diffèrent entre elles par l'existence d'une double liaison dans la première de ces cétones. Or l'isothuyone donne des dérivés colorés par condensation avec les aldéhydes; la thuyone, au contraire, fournit des dérivés incolores. (A. HALLER, C. R. Acad. Sc., t. XL, 1905, p. 1630).

CHAPITRE III.

L' « halochromie » dans la série des isoxazolindogénides.

Au cours de leurs recherches sur les propriétés basiques de l'oxygène, MM. Baeyer et Villiger ont eu l'occasion de s'occuper d'un phénomène particulier, auquel ils ont attribué le nom d'*halochromie*. Ces savants ont ainsi désigné la faculté, possédée par certains composés organiques, incolores ou faiblement colorés, de pouvoir fournir, avec des acides eux-mêmes incolores, des sels fortement colorés, sans qu'il soit possible d'expliquer cette modification par la création d'un complexe chromophore ou quinoïdique (¹). Les travaux, déjà nombreux, effectués à ce point de vue, intéressent principalement les dérivés du triphénylméthane et de la dibenzylidène-acétone.

Les *isoxazolindogénides* donnent avec l'acide sulfurique concentré des solutions de colorations variées, plus intenses que celles des colorants eux-mêmes, l'addition d'eau reprécipitant le composé primitif sans modification. Ces faits constituent, par conséquent, des phénomènes d'*halochromie*. J'ai fait remarquer l'influence considérable exercée par la position des *auxochromes* sur les colorations ainsi développées, puisque les dérivés possédant un auxochrome en *ortho*, par rapport au chromophore, fournissent des solutions beaucoup plus foncées que celles de leurs isomères *para*.

Les divers groupes d'*indogénides* et, en particulier, les *pyrazolindogénides*, les *carbindogénides*, les *oxindogénides*, les *thio-indogénides*, sont également *halochromes*;

(¹) BAEYER et VILLIGER, *D. ch. G.*, t. XXXIV, 1901, p. 2679; *Ibid.*, t. XXXV, 1902, p. 1189 et 3020; t. XXXVI, 1903, p. 2274; t. XXXVII, 1904, p. 2848. — BAEYER, *Ibid.*, t. XXXVIII, 1905, p. 569, etc.

les colorations produites par l'acide sulfurique avec ces composés présentent entre elles des relations du même ordre que celles indiquées dans la série isoxazolique. Toutefois, elles ne paraissent pas avoir été expressément mentionnées jusqu'ici. Les divers auteurs (*loc. cit.*), en effet, ne semblent pas s'être préoccupés de rechercher quel rapport peut exister entre la coloration donnée par l'acide sulfurique et la constitution de la substance sur laquelle ils expérimentaient.

Les considérations précédentes m'ont engagé à étudier de plus près ce phénomène dans la série des isoxazol-indogénides. Je me suis proposé de rechercher si ces composés et, plus généralement, les indogénides elles-mêmes, peuvent donner de véritables combinaisons colorées, avec les acides et les sels métalliques. Cette hypothèse a été vérifiée par l'expérience.

J'avais d'abord pensé obtenir des composés d'addition avec l'acide chlorhydrique, mais il n'a pas été possible de les isoler, à cause de leur instabilité. En faisant passer, par exemple un courant de gaz chlorhydrique sec, sur la pipéronylidène-phénylisoxazolone, bien pulvérisée et maintenue en suspension dans le benzène ou le chloroforme anhydres, vers la température de -10° , on constate la dissolution du produit; en même temps, la liqueur, primitivement jaune clair, prend une teinte rouge sang. On observe ensuite la précipitation d'une petite quantité de cristaux rouge foncé; leur formation a lieu surtout à l'orifice du tube amenant le gaz chlorhydrique. Mais ce corps est extrêmement décomposable : il perd presque aussitôt l'acide chlorhydrique qu'il renferme, et, par suite, son étude n'a pu être poursuivie.

J'ai alors constaté que les indogénides et les corps de constitutions comparables peuvent produire des combinaisons d'addition colorées avec les sels métalliques halogénés, tels que le chlorure d'aluminium, le chlorure

ferrique, le chlorure stannique, etc. Je décrirai dans ce Mémoire les dérivés de quelques isoxazolindogénides et du chlorure stannique, celui-ci se prêtant particulièrement bien à l'obtention de composés complexes avec certaines substances organiques.

Pour la dénomination de ces produits, j'emploierai le terme de *chlorostannate*; toutefois, cette désignation ne doit aucunement faire préjuger de leur véritable nature.

I. — PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DES CHLOROSTANNATES D'INDOGÉNIDES.

On a utilisé le mode opératoire suivant. L'indogénide est dissoute dans le benzène ou dans le chloroforme; si elle est peu soluble à froid, on la dissout à chaud et l'on refroidit rapidement, de manière à précipiter le colorant à l'état d'extrême division. On ajoute un excès de chlorure stannique anhydre, dilué dans le même solvant. On constate aussitôt un léger échauffement, et, s'il y a lieu, l'indogénide entre en solution. Ce phénomène est accompagné d'un changement de coloration. On abandonne alors au repos; souvent, il est préférable de refroidir. Dans ces conditions, il se forme un précipité, au bout de quelques instants. On essore rapidement, lave au chloroforme ou au benzène. On place ensuite cette combinaison chlorostannique dans le vide, au-dessus d'anhydride phosphorique. Il est, bien entendu, inutile d'insister sur les précautions indispensables pour éviter, autant que possible, l'accès de l'humidité de l'air pendant ces opérations.

Comme ces produits ne sont que très difficilement solubles à froid dans les dissolvants organiques et, qu'à chaud, il y a une dissociation partielle, on n'a pu les soumettre à une recristallisation.

Ces combinaisons sont décomposables par l'eau, mais cette action, en général, est relativement lente à froid. A chaud, elle est beaucoup plus rapide. Cependant,

même après un chauffage prolongé pendant plusieurs heures au bain-marie avec une solution de sulfate de sodium, on n'arrive pas à une hydrolyse intégrale. La matière colorante contracte probablement, avec l'oxyde d'étain, une combinaison qui retient encore énergiquement du chlore en quantité notable.

CHLOROSTANNATE DE BENZYLIDÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE



Ce produit est constitué par une poudre microcristalline jaune soufre, se décomposant à une température voisine de 200° . Son analyse correspond à celle d'une combinaison de l'isoxazolindogénide avec le chlorure stannique, molécule à molécule. Comme la décomposition aqueuse ne conduit pas à des résultats analytiques satisfaisants, on a employé, à cet objet, la méthode à la chaux; on conduit l'opération comme un dosage d'halogène ordinaire, seulement on fait passer, à la fin de la combustion, un courant d'oxygène ou d'air, pour brûler complètement la matière organique. Après dissolution de la chaux dans l'acide nitrique dilué, on obtient un résidu insoluble d'oxyde d'étain.

Analyses. — Substance, $0^{\text{e}}, 2816$; SnO_2 , $0^{\text{e}}, 0838$; AgCl , $0^{\text{e}}, 3130$. — Substance, $0^{\text{e}}, 3910$; SnO_2 , $0^{\text{e}}, 1125$. — Substance, $0^{\text{e}}, 3724$; azote, 9^{cm^3} , à 19° , sous $\text{H}_0 - f = 731^{\text{mm}}$, 7. Trouvé pour 100 : Sn, 23,45 et 22,63; Cl, 27,50; N, 2,72. Calculé pour $\text{SnCl}_4, \text{C}^{16}\text{H}^{11}\text{O}^2\text{N}$: Sn, 23,33; Cl, 27,84; N, 2,74.

CHLOROSTANNATE DE PIPÉRONYLIDÈNE-PHÉNYL-
ISOXAZOLONE $\text{SnCl}_4, \text{C}^{17}\text{H}^{11}\text{O}^4\text{N}$.

1^{e} de pipéronylidène-phénylisoxazolone en solution chloroformique est additionné de 3^{e} de SnCl_4 , dilué dans CHCl_3 . La couleur de la solution passe du jaune au rouge intense, et il y a précipitation immédiate de

cristaux rouges, à reflets brillants, qui, après dessiccation dans le vide, se transforment en feuillets rouge foncé. Ce corps est décomposable vers 160° . Exposé à l'air humide, il devient jaune; placé à nouveau dans une atmosphère sèche ou porté à l'étuve, il reprend sa coloration rouge primitive. Le même phénomène peut être observé en humectant la combinaison avec de l'alcool ou de l'éther : dans le vide, il y a départ de ces dissolvants, et la couleur rouge réapparaît. On peut recommencer plusieurs fois ces expériences avec le même échantillon. Le produit paraît donc susceptible de former de nouvelles combinaisons additionnelles avec l'eau, l'alcool ou d'autres dissolvants. Il semblerait ainsi, qu'après s'être combiné avec SnCl^4 , le colorant possède encore un résidu d'affinités.

Analyses. — Substance, $0^{\circ}, 2627$; SnO^2 , $0^{\circ}, 0696$; AgCl , $0^{\circ}, 2750$. — Substance, $0^{\circ}, 5940$; azote, $12^{\text{cm}^3}, 4$, à 17° , sous $\text{H}_0 - f = 736^{\text{mm}}, 2$. Trouvé pour 100 : Sn, 20,88; Cl, 25,89; N, 2,38. Calculé pour SnCl^4 , $\text{C}^{17}\text{H}^{11}\text{O}^4\text{N}$: Sn, 21,48; Cl, 25,67; N, 2,53.

CHLOROSTANNATE DE *p*-ANISYLIDÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE
 SnCl^4 , $\text{C}^{17}\text{H}^{12}\text{O}^3\text{N}$.

Il est constitué par une poudre jaune foncé, décomposable vers 155° .

Analyse. — Substance, $0^{\circ}, 3542$; SnO^2 , $0^{\circ}, 0968$; AgCl , $0^{\circ}, 3673$. Trouvé pour 100 : Sn, 21,54; Cl, 25,65. Calculé pour SnCl^4 , $\text{C}^{17}\text{H}^{12}\text{O}^3\text{N}$: Sn, 22,03; Cl, 26,29.

CHLOROSTANNATE DE VANILLILYDÈNE-PHÉNYLISOXAZOLONE
 SnCl^4 , $\text{C}^{17}\text{H}^{13}\text{O}^4\text{N}$.

On obtient ce chlorostannate à l'état de poudre microcristalline, rouge marron : il se décompose vers 150° . Sous l'influence de l'humidité, sa teinte varie et passe

au jaune orangé; sous la cloche à vide, il revient à la couleur primitive.

Analyse. — Substance, 0^g,3330; Sn O₂, 0^g,0926; Ag Cl, 0^g,3357.

Trouvé pour 100 : Sn, 21,91; Cl, 24,93. Calculé pour Sn Cl₄, C¹⁷H¹³O⁴N : Sn, 21,40; Cl, 25,53.

CHLOROSTANNATE DE DIMÉTHYLAMINO BENZYLIDÈNE-
PHÉNYLISOXAZOLONE



L'addition de chlorure stannique à une solution chloroformique de diméthylaminobenzylidène-phénylisoxazolone produit un échauffement considérable : la liqueur prend une coloration rouge sang, et il se précipite de fins cristaux, denses, à éclat métallique, lesquels après dessiccation, se transforment en une poudre rouge vif, se décomposant à une température supérieure à 250°.

L'analyse correspond à une combinaison de deux molécules de chlorure stannique pour une seule molécule d'indogénide.

Analyses. — Substance, 0^g,2894; Sn O₂, 0^g,1079; Ag Cl, 0^g,4100. — Substance, 0^g,2344; azote, 7^{cm}³,9, à 24°, sous H₀—f = 738^{mm},4. — Substance, 0^g,3171; azote, 10^{cm}³,2, à 18°, 5, sous H₀—f = 737^{mm},2. Trouvé pour 100 : Sn, 29,38; Cl, 35,04; N, 3,76 et 3,65. Calculé pour 2 Sn Cl₄, C¹⁸H¹⁶O²N² : Sn, 29,24; Cl, 34,89; N, 3,44.

L'orthovanillilydène-phénylisoxazolone fournit de même un produit d'addition rouge grenat foncé avec Sn Cl₄, le dérivé *salicylidénique*, un composé rouge.

Les indogénides proprement dites et leurs congénères donnent également des combinaisons du même genre. Le *benzylidène-indoxyle*, de Baeyer, composé orangé qui se dissout en rouge foncé dans l'acide sulfurique, s'unit avec le chlorure stannique, en milieu benzénique : il se forme un précipité brun rouge foncé.

CHLOROSTANNATE DE PIPÉRONYLIIDÈNE-OXYTHIONAPHTÈNE



Le pipéronyliidène-oxythionaphtène est coloré en jaune foncé : sa solution sulfurique est violette. En solution dans le chloroforme, le chlorure stannique le précipite, à l'état de chlorostannate de *pipéronyliidène-oxythionaphtène*. C'est une poudre microcristalline, d'un noir violet, se décomposant vers 215°-220°.

Analyse. — Substance, 0^g,4519; Sn O², 0^g,1299; Ag Cl, 0^g,4688. Trouvé pour 100 : Sn, 22,65; Cl, 25,66. Calculé pour Sn Cl⁴, C¹⁶H¹⁰O³S : Sn, 21,91; Cl, 26,15.

Ces chlorostannates possèdent des colorations notablement plus foncées que celles des corps générateurs. Il existe entre elles des relations analogues à celles qui ont été observées pour la couleur des solutions sulfuriques. Les corps possédant un auxochrome en ortho ont une coloration plus accentuée vers le violet que les isomères para.

II. — INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ACIDE
SUR LA COLORATION.

Les indogénides produisent des colorations variables avec la nature de l'acide utilisé. On peut observer ce fait de la manière suivante. On dissout chaque indogénide dans l'acétate de méthyle qui, à froid, constitue un bon dissolvant de ces corps. On ajoute dans une partie aliquote de cette liqueur, respectivement de l'acide perchlorique, de l'acide trichloracétique et enfin de l'acide monochloracétique. Il y a un virage de la nuance, dont l'effet est différent avec chaque acide : l'acide monochloracétique produit un changement de teinte imperceptible ou même nul; l'acide sulfurique, au contraire, provoque une forte coloration. Naturellement, la dilution et la

quantité d'acide ajouté influent sur ces nuances, mais leur rapport reste dans le même sens.

Voici quelques exemples, pour les dérivés de l'isoxazolone :

Composé.	Couleur de la solution éthéro-acétique.	Coloration observée après l'addition d'acide		
		Trichloracétique.	Perchlorique.	Sulfurique.
Benzylidène.....	Jaune faible	Jaune pâle	Jaune	Jaune foncé
Cinnamylidène.....	Jaune	Jaune	Jaune orangé	Orangé
<i>o</i> -oxybenzylidène...	Jaune	Jaune foncé	Orangé foncé	Rouge orangé
<i>o</i> -anisylidène.....	Jaune	Jaune	Orangé	Orangé foncé
<i>m</i> -oxybenzylidène..	Jaune très clair	Jaune clair	Jaune plus foncé	Orangé
<i>p</i> -oxybenzylidène...	Jaune clair	Jaune	Jaune	Jaune foncé
<i>p</i> -anisylidène.....	Jaune clair	Jaune	Jaune	Jaune foncé
<i>o</i> -vanillilydène....	Jaune clair	Jaune d'or	Orangé	Rouge orangé
Vanillilydène.....	Jaune	Jaune	Jaune orangé	Orangé
Pipéronylidène.....	Jaune	Jaune foncé	Orangé	Orangé foncé.
Pipéronylidène-oxy- thionaphtène.....	Jaune	Jaune orangé foncé	Rouge foncé	Rouge violet

Les acides semblent donc ainsi se ranger d'après leurs constantes d'affinité, l'acide le plus fort, ou le plus ionisé, produisant la coloration la plus intense. Ce fait paraît avoir un caractère général, car Stobbe et Haertel l'ont signalé dans le cas de la dibenzylidène-acétone et de la dibenzylidène-cyclopentanone ⁽¹⁾.

On a proposé diverses explications de l'*halochromie*. Selon Baeyer ⁽²⁾, l'origine de la coloration produite par l'action des acides et des sels métalliques se trouverait dans la formation de sels d'*oxonium*, de *carbonium*, d'*azonium*, etc.; les éléments oxygène, carbone, azote, etc., doués de propriétés basiques, seraient capables d'échanger, dans certaines conditions, avec un ion positif, une valence de

⁽¹⁾ STOBBE et HAERTEL, *Annalen*, t. CC LXX, 1909, p. 117.

⁽²⁾ BAEYER, *D. ch. G.*, t. XXXVIII, 1905, p. 569.

nature particulière, ionisable. A ce mode spécial de saturation correspondrait une modification du spectre d'absorption.

Pour d'autres auteurs, il s'agirait d'un changement dans l'état non saturé de la molécule ⁽¹⁾. La coloration est liée en effet à l'existence de doubles liaisons dans un composé organique ⁽²⁾. Pfeiffer fait intervenir alors la notion des valences supplémentaires, au sens de Werner, ou encore celle des valences partielles, suivant Thiele. Ces valences partielles ou supplémentaires entreraient en jeu lors de l'addition d'un acide ou d'un sel métallique : celle-ci se ferait par l'intermédiaire de l'oxygène. La perturbation ainsi provoquée dans le système se traduirait alors par un déplacement des bandes d'absorption ⁽³⁾. Il semble, dans l'état actuel, malgré tout l'intérêt réel présenté par ces théories, qu'on doive attendre de l'expérience de nouvelles données avant de pouvoir décider entre elles. L'étude de l'halochromie paraît, par conséquent, posséder une importance primordiale pour l'évolution des idées sur la constitution de la matière et sur l'affinité.

DEUXIÈME PARTIE.

LES AZOMÉTHINES DÉRIVÉES DE LA PHÉNYLISOXAZOLONE.

En 1899, Ehrlich et Sachs ⁽⁴⁾ ont découvert une intéressante propriété des amines nitrosées aromatiques, dont le type est la paranitrosodiméthylaniline : elles

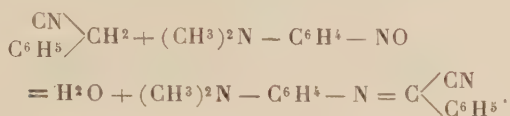
⁽¹⁾ Le *fulvène* et d'autres carbures colorés présentent également le phénomène de l'halochromie.

⁽²⁾ STAUDINGER et KON, *Annalen*, t. CC LXXXIV, 1911, p. 45.

⁽³⁾ PFEIFFER, *Annalen*, t. CCCLXXVI, 1910, p. 285.

⁽⁴⁾ Paul EHRLICH et Fr. SACHS, *D. ch. G.*, t. XXXII, 1899, p. 2341.

se condensent très facilement avec les dérivés possédant un groupe CH^2 compris entre deux radicaux négatifs; avec le cyanure de benzyle on a, par exemple,



Cette réaction, d'une application très générale, conduit donc à la préparation d'*azométhines*, selon l'expression adoptée par R. Möhlau, pour la dénomination des colorants possédant le groupe *chromophore* $=\text{C}=\text{N}$ (1).

Les azométhines s'hydrolysent facilement : se basant sur ce caractère, Sachs et ses élèves ont institué une méthode de production des composés cétoniques, à partir des dérivés méthyléniques correspondants (2).

La phénylisoxazolone se comporte dans maintes réactions, citées plus haut, comme si elle possédait un groupe méthylénique négatif. J'ai donc étudié sa condensation avec les nitrosamines de la série aromatique, dans lesquelles le groupe NO est directement relié au noyau benzénique. Cette réaction a été étendue ensuite aux dérivés nitrosés de la série du pyrazol.

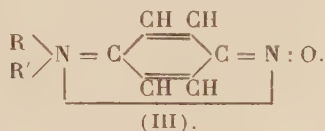
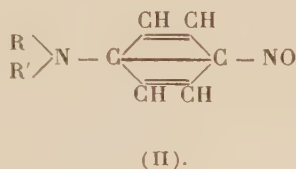
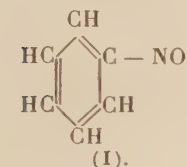
Les azométhines fournies par ces derniers produits possèdent des propriétés très voisines de celles des acides rubazoniques, dont le premier terme a été découvert par Knorr. Pour cette raison, je les appellerai *acides rubazoniques mixtes*.

Je diviserai donc cette seconde Partie en deux Chapitres : l'un relatif aux *azométhines* proprement dites, ou *aromatiques*, l'autre, aux *acides rubazoniques mixtes*.

(1) R. MÖHLAU, *Ibid.*, t. XXXI, 1898, p. 2250.

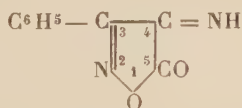
(2) SACHS et BARSCHALL, *Ibid.*, t. XXXIV, 1901, p. 3047-3054; t. XXXV, 1902, p. 1439.

beaucoup moins actif à ce point de vue que la nitroso-diméthylaniline. Il serait donc très plausible d'admettre, pour ce dernier corps et ses homologues, un mode de saturation des valences différent de celui du nitrosobenzène (I). On peut supposer qu'il existe un échange de valences entre les atomes de carbone supportant le chromophore et l'auxochrome, comme dans la formule (II), par exemple, ou même entre le chromophore et l'auxochrome, comme dans la formule (III), l'azote devenant alors pentavalent :



Ces conceptions se rapprochent ainsi des formules de constitution adoptées, dans la théorie de Nietzki, pour expliquer la coloration des dérivés du triphénylméthane. Elles semblent du reste s'accorder avec les recherches de Hartley sur le spectre d'absorption ultraviolet de la nitrosodiméthylaniline (1).

NOMENCLATURE. — Pour la dénomination des azométhines étudiées, je les considérerai comme des dérivés de la 4-iminophénylisoxazalone hypothétique :

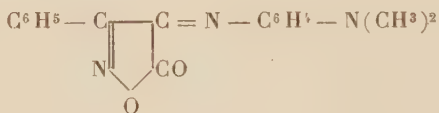


(¹) HARTLEY, *Journ. chem. Soc.*, t. LXXXV, p. 1014.

dans laquelle l'atome d'hydrogène du groupement *iminé* serait substitué par un groupe phénylaminé. On écrira, par exemple, pour le produit de condensation de la nitrosodiméthylaniline : *diméthylaminophénylimino-4-phényl-isoxazolone*.

Cette nomenclature, quoique claire, a l'inconvénient de conduire à des expressions assez longues. Un usage, très répandu, tend à utiliser une simple juxtaposition des noms des constituants : le corps précédent serait alors représenté par la désignation de *nitrosodiméthylaniline-phénylisoxazolone*.

DIMÉTHYLAMINOPHÉNYLIMINO-4-PHÉNYLISOXAZOLONE



Pour préparer ce composé, on dissout à chaud dans l'alcool des quantités équimoléculaires de phénylisoxazolone et de nitrosodiméthylaniline. On mélange les deux solutions et l'on chauffe quelques instants au bain-marie. La teinte jaune verdâtre du dérivé nitrosé vire rapidement au violet foncé, et, au bout de quelques minutes, il se précipite sur les parois du ballon un produit cristallisé violet foncé intense. Le produit recueilli est lavé à l'alcool froid et à l'éther de pétrole; il est purifié par des cristallisations dans l'alcool ou l'acétone. Le rendement est environ 85 à 90 pour 100 de la théorie.

Au début de ces recherches, j'avais employé, comme solvant, l'acide acétique pour la purification de ce corps. Mais, malgré un grand nombre de recrystallisations, les analyses présentaient toujours un déficit notable en carbone, d'environ 1 pour 100. Ceci est dû à la décomposition que subit l'azométhine sous l'influence de la chaleur et de

l'acide acétique : même une ébullition prolongée avec l'alcool produit déjà une telle action.

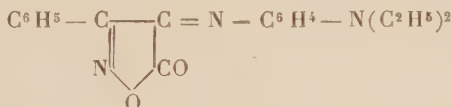
L'analyse d'un échantillon recristallisé dans l'acétone a donné les résultats suivants ⁽¹⁾ :

Analyses. — Substance, 0^g,2698; azote, 33^{cm}³,65, à 15°, sous $H_0 - f = 732^{\text{mm}}$, 1. — Substance, 0^g,1404; CO², 0^g,3561; H²O, 0^g,0682. Trouvé pour 100 : C, 69,17; H, 5,40; N, 14,25. Calculé pour C¹⁷H¹⁵O²N³ : C, 69,62; H, 5,12; N, 14,33.

Cette substance constitue des aiguilles noir violacé, fondant à 164°-165°, en se décomposant. Elle est soluble en violet foncé dans l'acide acétique, peu soluble dans l'alcool, assez soluble dans l'éther acétique, l'acétone ou le benzène. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est violet pourpre, mais au bout de quelques instants, même à froid, la liqueur se décolore : il se produit un dégagement gazeux et l'on perçoit nettement une odeur de benzonitrile.

En milieu acétique, ce corps a une faible affinité pour les fibres; il teint la soie en violet terne, peu résistant.

DIÉTHYLAMINOPHÉNYLIMINO-4-PHÉNYLISOXAZOLONE

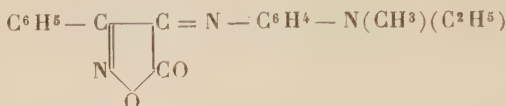


Préparé dans les mêmes conditions que le corps précédent, ce produit se présente en aiguilles prismatiques, possédant des reflets gris d'acier; ses solutions sont d'un violet très foncé. Il fond à 117°, en se décomposant.

Analyse. — Substance, 0^g,1146; azote 13^{cm}³,8, à 23°, 5, sous $H_0 - f = 737^{\text{mm}}$, 3. Trouvé pour 100 : N, 13,45. Calculé pour C¹⁹H¹⁹O²N³ : N, 13,09.

(1) Les analyses organiques du présent Mémoire ont été effectuées par la méthode électrothermique Breteau-Leroux.

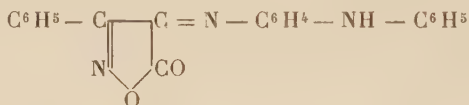
MÉTHYLÉTHYLAMINOPHÉNYLIMINO-4-PHÉNYLISOXAZOLONE



Ce dérivé se forme au bain-marie, en milieu alcoolique, à l'aide de molécules égales de phénylisoxazolone et de *p*-nitrosométhyléthylaniline. Il se produit une coloration rouge qui vire au violet; par refroidissement, on obtient de fines aiguilles d'un noir violacé, lesquelles, après recristallisation dans l'alcool, fondent à 143°, en se décomposant. Elles présentent des reflets bleuâtres et se dissolvent en rouge violet foncé dans l'acide sulfurique.

Analyse. — Substance, 0^g,1734; azote, 21^{cm}³,4, à 23°, sous H₀ — *f* = 740^{mm},5. Trouvé pour 100 : N, 13,87. Calculé pour C¹⁸H¹⁷O²N³ : N, 13,68.

PHÉNYLAMINOPHÉNYLIMINO-4-PHÉNYLISOXAZOLONE

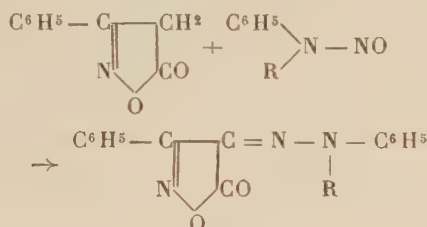


On condense la phénylisoxazolone et la *p*-nitrosodiphénylamine dans les conditions précitées. Après recristallisation dans l'alcool, ce corps donne de petites aiguilles noir violet, présentant des reflets verdâtres. Il fond à 141°-142°, en se décomposant.

Analyse. — Substance, 0^g,1120; azote, 12^{cm}³,7, à 22°, sous H₀ — *f* = 738^{mm},4. Trouvé pour 100 : N, 12,75. Calculé pour C²¹H¹⁵O²N³ : N, 12,31.

La coloration de ces azométhines est assez peu influencée par la nature de l'*auxochrome* NRR'; les solutions du produit de substitution phénylé, cependant, sont d'un violet plus foncé.

J'ai fait réagir sur la phénylisoxazolone les nitroso-phénols et les nitrosonaphtols. Mais, dans cette réaction, quel que soit le mode opératoire, on obtient des goudrons résineux noirs, solubles en brun foncé dans l'alcool ou l'acide acétique et desquels il n'a pas été possible d'isoler de combinaisons cristallisées définies. Des tentatives de condensation d'amines nitrosées à l'azote, telles que la *nitrosobenzylaniline*, la *diphénylnitrosamine* et la *nitrosométhylaniline* ont également échoué : une telle réaction aurait pu fournir de la sorte des hydrazones substituées à l'azote :



On verra que ces corps peuvent s'obtenir par une autre méthode. MM. Haller et Brancovici ⁽¹⁾ ont constaté pareil résultat négatif, en essayant de condenser l'éther cyanacétique avec la nitrosamine de la monométhylaniline. Il convient de signaler que Staudinger et Jelagin ⁽²⁾ n'ont également pu condenser les cétènes avec les nitrosamines à l'azote. La réactivité du groupe *nitroso* est donc bien due à sa situation spéciale dans le noyau aromatique, et ceci justifie la constitution attribuée aux *p*-nitrosamines.

HYDROLYSE DES AZOMÉTHINES.

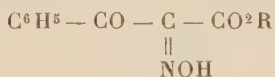
Les azométhines sont facilement hydrolysables, et dans certains cas, comme il a été mentionné plus haut,

⁽¹⁾ A. HALLER et BRANCOVICI, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXVI, p. 717.

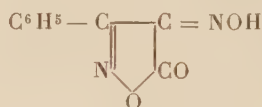
⁽²⁾ STAUDINGER et JELAGIN, *loc. cit.*

cette hydrolyse permet de préparer, parfois dans d'excellentes conditions de rendement, l'aldéhyde ou la cétone correspondant au dérivé méthylénique employé; c'est ainsi que Sachs et Barschall ont obtenu le tricétopentane, à partir d'une azométhine de l'acétylacétone (1); le même procédé a fourni à ces auteurs la cétophénylméthylpyrazolone (2).

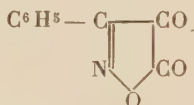
Il était donc particulièrement indiqué d'étudier l'hydrolyse des *azométhines de la phénylisoxazolone*. Les éthers benzoylglyoxyliques, $C^6H^5-CO-CO-CO^2R$, dont les intéressantes recherches de M. Wahl nous ont fait connaître les propriétés, ne peuvent servir, en effet, de matière première à la préparation de la *cétophénylisoxazolone*. Ce savant a montré que l'action de l'hydroxylamine sur ces éthers α - β -dicétoniques se porte surtout sur le carbonyle α , voisin du carboxyle, produisant ainsi l'éther *isonitrosobenzoylacétique* correspondant (I); une action ultérieure de l'hydroxylamine conduit à l'*oximinophénylisoxazolone* (II) (3).



(I).



(II).



(III).

J'ai hydrolysé les azométhines de la phénylisoxazolone dans diverses conditions, sans réussir à isoler la

(1) SACHS et BARSCHALL, *D. ch. G.*, t. XXXIV, 1901, p. 3047-3054.

(2) *Ibid*, t. XXXV, 1902, p. 1439.

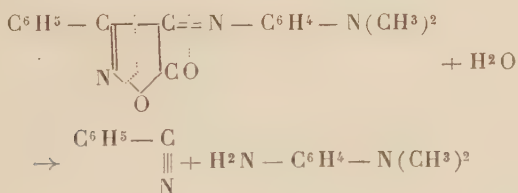
(3) A. WAHL, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXLIV, p. 213; *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. I, p. 465. — WAHL et DOLL, *C. R. Acad. Sc.*, t. CLV, p. 50.

cétone correspondante (III). Très dilués, et à froid, les acides sulfurique ou chlorhydrique n'agissent que très lentement; à chaud l'action est plus rapide; enfin, les acides concentrés produisent la décoloration presque immédiatement.

On traite par exemple, par l'acide sulfurique à 20 pour 100, une solution alcoolique de nitrosodiméthylaniline-phénylisoxazolone, vers 40°-45°; la liqueur se décolore en quelques instants; il se fait en même temps un dégagement gazeux (CO²), tandis qu'on perçoit une odeur rappelant les amandes amères. Par entraînement à la vapeur, ou extraction à l'éther, on isole un composé réfringent, incolore, passant à la distillation vers 185°-190°, lequel est du benzonitrile; je l'ai caractérisé par l'action de l'acide chlorhydrique concentré, à 100°, en tube scellé : il se transforme ainsi en acide benzoïque et ammoniaque.

Les eaux meres acides, après épuisement à l'éther, ou entraînement par la vapeur d'eau, contiennent de l'*aminodiméthylaniline*. On isole ce composé, qu'on caractérise par son point de fusion et par ses réactions, en particulier, par sa transformation en *bleu de méthylène*.

L'azométhine est donc dédoublée de la façon suivante :



Toutes les tentatives pour réaliser cette hydrolyse par des procédés plus modérés n'ont pas réussi : ainsi, en chauffant l'azométhine avec la benzaldéhyde, en solution benzénique, on observe encore la production de benzonitrile.

La cétophénylisoxazolone paraît donc posséder une instabilité particulière, qu'on ne rencontre pas dans d'autres séries : Ruhemann, par exemple, a pu préparer le tricétohydrindène, en partant des azométhines du dicétohydrindène ⁽¹⁾; Pummerer a obtenu de la même façon la thionaphtène-quinone ⁽²⁾, par hydrolyse des azométhines de l'oxythionaphtène. Les rendements dans ce dernier cas sont suffisamment élevés pour en permettre l'application industrielle ⁽³⁾.

CHAPITRE II.

Acides rubazoniques mixtes de la phénylisoxazolone.

Les *azométhines*, décrites dans le Chapitre précédent, dérivant de nitrosamines de la série aromatique, sont toutes colorées en violet plus ou moins foncé. Pour étudier l'influence de la structure du noyau relié au groupe nitroso, j'ai essayé de réaliser la condensation de la phénylisoxazolone avec des dérivés nitrosés dans lesquels le reste NO est rattaché à un atome de carbone faisant partie d'une chaîne hétérocyclique.

Parmi les composés répondant à ce caractère, se trouvent la *nitroso-antipyrine* ⁽⁴⁾, son homologue, la *nitroso-p-tolylantipyrine*, lesquelles sont des nitrosopyrazolones, et les *nitrosopyrazols*. Ces derniers corps ont été préparés par L. Wollf ⁽⁵⁾, par action des hydrazines sur l'isonitroso-acétylacétone : dans cette réaction, il y a transposition du groupe isonitrosé en groupe nitroso vrai, par migration d'un atome d'hydrogène, et forma-

⁽¹⁾ RUHEMANN, *J. chem. Soc.*, t. XCVII, p. 1445; t. XCIX, p. 797.

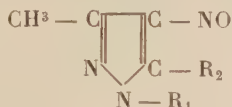
⁽²⁾ PUMMERER, *D. ch. G.*, t. XLIII, p. 1372.

⁽³⁾ Badische Anilin u. Soda-Fabrik, D. R. P. 214.781.

⁽⁴⁾ L. KNORR, *Annalen*, t. CCXXXVIII, 1887, p. 212.

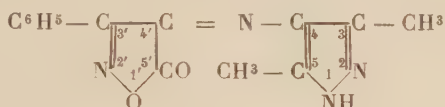
⁽⁵⁾ L. WOLFF, *Ibid.*, t. CCCXXV, 1902, p. 191.

tion de nitrosodiméthylpyrazols; le même procédé, appliqué à l'isonitrosobenzoylacétone, permet d'obtenir les nitrosophénylméthylpyrazols ⁽¹⁾. Ces *nitrosopyrazols* possèdent la formule générale suivante :



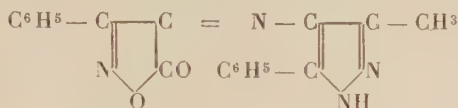
I. — CONDENSATION DE LA PHÉNYLISOXAZOLONE
AVEC LES NITROSOPYRAZOLS.

DIMÉTHYL-3,5-PYRAZOLIMINO-4,4'-PHÉNYLISOXAZOLONE



On dissout, séparément, à chaud, dans l'alcool, 6^g de nitrosodiméthylpyrazol et 7^g,7 de phénylisoxazolone. On mélange les solutions; la coloration bleue du dérivé nitrosé vire aussitôt au rouge cerise, et il se produit une vive ébullition. Après quelques minutes de chauffage au bain-marie, on laisse refroidir; il se dépose alors un corps rouge clair. Les eaux mères, diluées avec de l'eau, abandonnent une nouvelle quantité du produit de condensation. Celui-ci est purifié par des cristallisations dans l'alcool, on obtient alors de fines aiguilles rouge vermillon, assez solubles dans l'alcool où le benzène; l'éther, le chloroforme ou l'acétone les dissolvent facilement en rouge foncé. En tube capillaire, ce corps se décompose à 140°. Sa solution alcoolique, additionnée d'ammoniaque ou d'alcali caustique, vire au violet, la coloration disparaissant au bout de quelques instants.

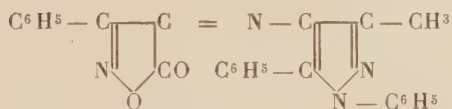
(1) F. SACHS et ASLEBEN, *D. ch. G.*, t. XL, 1907, p. 664.

MÉTHYL-3-PHÉNYL-5-PYRAZOLIMINO-4.4'-PHÉNYL-
ISOXAZOLONE

3⁵,75 de méthyl-3-phényl-5-nitrosopyrazol, préparé selon les indications de Sachs et Asleben (*loc. cit.*), sont condensés avec 3⁵,2 de phénylisoxazolone. Le produit résultant est constitué par de fines aiguilles rouge clair, lesquelles sont purifiées par cristallisations dans l'alcool et le benzène, où elles sont peu solubles. L'éther, le chloroforme ou l'acétone sont les meilleurs solvants : les solutions sont rouge violet intense. L'acide sulfurique fournit une solution rouge rubis, instable. Ce corps fond en se décomposant à 99°.

Analyses. — Substance, $0^{\circ}, 1234$; CO_2 , $0^{\circ}, 3122$; H_2O , $0^{\circ}, 05$. — Substance, $0^{\circ}, 1025$; Azote, $15^{\circ}\text{cm}^3, 4$, à 20° , sous $\text{H}_0 - f = 735^{\text{mm}}, 4$. Trouvé pour 100 : C, 68,99; H, 4,48; N, 16,94. Calculé pour $\text{C}^{19}\text{H}^{14}\text{O}_2\text{N}^4$: C, 69,09; H, 4,25; N, 16,96.

MÉTHYL-3-DIPHÉNYL-1.5-PYRAZOLIMINO-4.4'-
PHÉNYLISOXAZOLONE



La matière première pour la préparation de ce dérivé est le *méthyldiphénylnitrosopyrazol*. Il cristallise dans l'alcool, où il est très peu soluble, en fines aiguilles, de couleur brun rouge foncé, fusibles à 143°-144°, en se décomposant. Il se dissout assez facilement dans l'éther, l'acétone, le chloroforme ou le benzène, en donnant des liqueurs rouge violet foncé. L'acide sulfurique le dissout en rouge violet, en le décomposant aussitôt, et produisant une solution orangée.

Analyses. — Substance, 0^g, 1145; CO², 0^g, 3100; H²O, 0^g, 0505.
— Substance, 0^g, 1140; azote, 13^{cm}³, 8, à 17°, sous H₀—*f* = 744^{mm}, 8.

Trouvé pour 100 : C, 73,84; H, 4,90; N, 13,96. Calculé pour C²⁵H¹⁸O²N⁴ : C, 73,89; H, 4,44; N, 13,79.

INFLUENCE DE LA NATURE DES SUBSTITUANTS SUR LA COLORATION.

Dans ces produits, la nature des groupements R₁ et R₂ exerce une influence très nette sur la coloration. Lorsque R₁ est un atome d'hydrogène, les colorants sont rouges, plus ou moins foncés, selon que R₂ = CH³ ou C⁶H⁵.

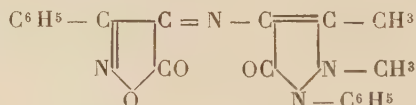
Si R₁ = C⁶H⁵, la nuance vire au brun, et suivant que R₂ est, soit CH³, soit C⁶H⁵, la couleur est également plus ou moins foncée.

Ces composés sont très instables et s'hydrolysent très facilement : leurs eaux mères alcooliques se décolorent spontanément, en quelques heures, avec formation de benzonitrile, reconnaissable à son odeur.

II. — CONDENSATION DE LA PHÉNYLISOXAZOLONE AVEC LES NITROSOPYRAZOLONES.

La nitroso-antipyrine, étudiée par Knorr, présente des propriétés qui permettent de la rapprocher de la nitrosodiméthylaniline : j'ai étudié sa condensation avec la phénylisoxazolone, ainsi que celle de son homologue, la nitroso-*p*-tolyl-diméthylpyrazolone.

ANTIPYRYLIMINO-4.4'-PHÉNYLISOXAZOLONE



A une solution de 3^g,2 de phénylisoxazolone dans l'alcool chaud, on ajoute 4^g,2 de nitroso-antipyrine : il y a dissolution, la teinte verte du composé nitrosé fait place à une coloration rouge foncé intense qui va

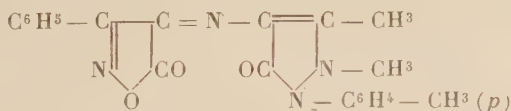
en augmentant, en même temps qu'il se produit une vive ébullition de l'alcool; on complète la réaction par quelques instants de chauffage au bain-marie. Par refroidissement, il se précipite des cristaux écarlate. La liqueur mère est additionnée d'eau, ce qui précipite une nouvelle quantité de ce colorant. Une extraction au chloroforme enlève aux eaux mères le composé rouge qu'elles contiennent encore. Pour purifier le dérivé obtenu et le débarrasser de la nitroso-antipyrine en excès, on le redissout dans le chloroforme et on le précipite par l'éther de pétrole. On le fait cristalliser dans l'alcool, puis dans un mélange de benzine et d'éther de pétrole. Le rendement est d'environ 80 pour 100 de la théorie.

Ce corps forme de belles lamelles brillantes, rouge écarlate, fondant à 147°-148° en se décomposant, très peu solubles dans l'éther, très solubles dans le chloroforme ou l'acétone, beaucoup moins dans le benzène et l'alcool. Leurs solutions sont rouge intense. L'acide sulfurique concentré donne une solution jaune orangé, d'où l'eau précipite le composé primitif. A chaud, il y a décoloration par hydrolyse. L'acide chlorhydrique produit la même action. Avec les alcalis alcooliques, la solution est rouge pourpre, mais vire presque immédiatement au jaune.

Analyses. — Substance, 0^g, 1482; CO², 0^g, 3619; H²O, 0^g, 0629.
— Substance, 0^g, 1156; N, 16^{cm}³, 1, à 20°, sous H₀ — *f* = 745^{mm}, 6.

Trouvé pour 100 : C, 66,60; H, 4,71; N, 15,87. Calculé pour C²⁰H¹⁶O³N⁴ : C, 66,66; H, 4,44; N, 15,56.

PARATOLYLAN TIPYRYLIMINO-4'-PHÉNYLISOXAZOLONE



La *nitroso-p-tolyldiméthylpyrazolone* a été préparée en soumettant la *p*-tolypyrrine à l'action de l'acide nitreux,

selon les prescriptions indiquées par Knorr pour la production de la nitroso-antipyrine. Elle constitue une poudre bleu clair, présentant des propriétés semblables à celles de ce dernier corps. N'ayant pas trouvé ce produit mentionné dans la littérature, je l'ai soumis à l'analyse.

Analyse. — Substance, 0^g,2293; azote, 36^{cm}³,3, à 16°,5, sous $H_0 - f = 744^{\text{mm}}$. Trouvé pour 100 : N, 18,28. Calculé pour $C^{12}H^{13}O^2N^3$: N, 18,18.

Elle se condense avec la phénylisoxazolone suivant le mode opératoire décrit pour le composé précédent. Les propriétés de l'acide rubazonique ainsi obtenu rappellent celles de l'homologue inférieur, mais avec des solubilités un peu moindres. Il fond à 152° en se décomposant.

Analyses. — Substance, 0^g,1089; CO², 0,2696; H²O, 0^g,0573. — Substance, 0^g,1593; CO², 0,3956; H²O, 0^g,0760. — Substance, 0^g,1465; azote, 18^{cm}³,7, à 18°, sous $H_0 - f = 741^{\text{mm}}$,4. Trouvé pour 100 : C, 67,51; H, 5,84; Cl, 67,73; H, 5,30; N, 14,61. Calculé pour C²⁴H¹⁸O³N⁴ : C, 67,37; H, 4,81; N, 14,97.

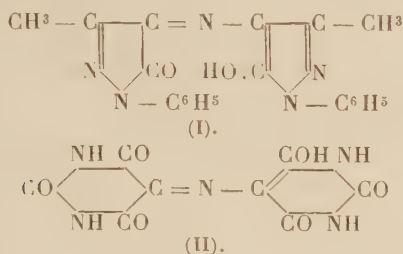
La constitution et les propriétés de ces dérivés sont très voisines de celles de l'acide rubazonique (I), obtenu par Knorr, par oxydation de l'aminophénylméthylpyrazolone (1). On peut donc les considérer comme des *acides rubazoniques mixtes dissymétriques*. En particulier, on peut les comparer à l'acide méthylrubazonique, signalé par R. Pschorr (2), lors de la condensation de l'aminopipyrine avec le dérivé bisulfitique de la cétophénylméthylpyrazolone, et étudié ultérieurement par Pröschner (3). Toutefois, les dérivés de la phénylisoxazolone sont beaucoup plus instables.

(1) KNORR, *Annalen*, t. CCXXXVIII, 1887, p. 192.

(2) R. PSCHORR, *Inaug. Dissertation*, Iéna, 1894, p. 26.

(3) PRÖSCHNER, *D. ch. G.*, t. XXXV, 1902, p. 1436.

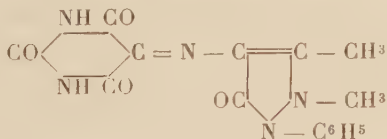
On peut également rapprocher ces acides rubazoniques mixtes de l'acide purpurique et de la murexide; les récents travaux de Piloty ⁽¹⁾, de Slimmer et Stieglitz ⁽²⁾, et de R. Mœhlau et Litter ⁽³⁾, ont permis, en effet, d'attribuer à l'acide purpurique la formule de constitution (II) :



La condensation des amines aromatiques avec l'alloxane, réalisée par Piloty, lui a fourni des *uréidindamines* : par leurs propriétés, ces matières colorantes ressemblent, d'une part, à la murexide, de l'autre, aux azométhines.

J'ai préparé une *uréidindamine*, qui réalise un terme de passage entre les composés appartenant à la série de l'acide purpurique et ceux de la série de l'acide rubazonique; ses réactions rappellent à la fois celles de chacun de ces produits. C'est l'uréidindamine de l'amino-antipyrine, ou *antipyryl-uréidindamine*.

ANTIPYRYLURÉIDINDAMINE



Pour l'obtenir, on dissout dans l'alcool 3^g,8 d'amino-

(1) PILOTY, *Annalen*, t. CCCXXXIII, 1904, p. 22 et suiv.

(2) SLIMMER et STIEGLITZ, *Amer. chem. Journ.*, t. XXXI, 1904, p. 661.

(3) R. MÖHLAU et LITTER, *J. für prakt. Chem.*, 2^e série, t. LXXIII, 1906, p. 449

antipyrine et l'on y ajoute la quantité équimoléculaire d'alloxane, soit 4^g,3; la liqueur prend immédiatement une coloration violet rouge, puis, après quelques instants de chauffage au bain-marie, il se précipite une poudre cristalline violet foncé. Celle-ci est essorée, lavée à l'alcool et séchée dans le vide. Le rendement est théorique.

C'est une poudre microcristalline, violet foncé, présentant des reflets bleus, à peu près insoluble dans les solvants organiques usuels. Elle se dissout dans l'eau en donnant, comme la murexide, une liqueur rouge pourpre; l'eau bouillante la décompose. Les alcalis la dissolvent en rouge violet, mais la coloration disparaît en quelques instants. L'acide sulfurique donne une solution *jaune*, se décolorant rapidement par hydrolyse. L'acide chlorhydrique produit l'hydrolyse encore plus vite, en dédoublant le produit en ses constituants primitifs. Chauffé, ce corps charbonne à une température supérieure à 300°, sans présenter de point de fusion net, comme le font les uréidindamines.

Les propriétés précédentes sont donc intermédiaires entre celles de l'acide purpurique et celles d'un acide rubazonique.

Le corps n'ayant pu être recristallisé, je l'ai analysé après dessiccation à 110°. Il ne contient pas d'eau de cristallisation.

Analyses. — Substance, 0^g,1959; CO₂, 0^g,3894; H₂O, 0^g,0710.
— Substance, 0^g,1657; N, 31^{cm}3, 3, à 25°, sous H₀ — *f* = 740^{mm}, 8.
Trouvé pour 100 : C, 54,25; H, 4,02; N, 21,10. Calculé pour C¹⁵H¹³O³N⁵ : C, 55,04; H, 3,97; N, 21,40.

Comme il s'agit d'un dérivé substitué à la fois de l'acide barbiturique et de l'aminopantipyrine, il était intéressant de voir si ce composé possédait une action physiologique. MM. André Mayer et Schaeffer, du Laboratoire de Physiologie des Hautes Études, au Collège de France, ont

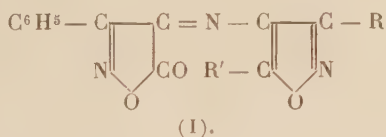
bien voulu l'étudier à ce point de vue. Je les prie de recevoir ici mes meilleurs remerciements. Cette recherche n'a permis, du reste, de formuler aucune conclusion, car lorsqu'on injecte au lapin le corps en question, en solution isotonique (Na Cl à 9 pour 1000), soit dans les veines, soit dans le péritoine, il s'hydrolyse et l'on retrouve dans l'urine ses produits de dédoublement : d'ailleurs, à 40°, en présence de solutions d'une alcalinité comparable à celle du milieu organique, ou d'une acidité analogue à celle du suc gastrique, il y a pareillement hydrolyse.

III. — ESSAIS SYNTHÉTIQUES SUR LES ACIDES RUBAZONIQUES.

Les acides rubazoniques mixtes, dont on a vu précédemment la préparation, possèdent tous leur atome d'azote central relié, d'une part, par une double liaison à un noyau isoxazolique, de l'autre, par une liaison simple, à un noyau pyrazolique.

Théoriquement, on peut concevoir l'existence d'acides rubazoniques dans lesquels les hétérocycles réunis par l'azote appartiendraient tous deux au groupe de l'isoxazol.

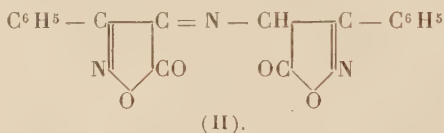
Une première série de tels composés serait réalisée par la condensation de la phénylisoxazolone avec des *nitroso-isoxazols*, ce qui conduirait à des substances du type (I) :



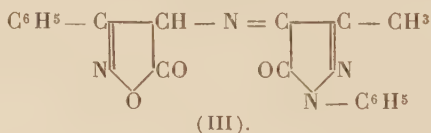
Mais ces dérivés nitrosés n'ont pu être obtenus jusqu'ici. En effet, les isoxazols, comme les pyrazols, ne possédant pas d'atome d'hydrogène acide, ne peuvent être nitrosés directement. D'autre part, l'action de l'hydroxylamine sur l'isonitroso-acétylacétone conduit

uniquement à la dioxime, comme l'a indiqué d'ailleurs Wolff (*loc. cit.*) et comme je l'ai vérifié également. En appliquant, dans diverses conditions, la même réaction à l'isonitrosobenzoylacétone, il paraît bien se former une trace de nitroso-isoxazol, reconnaissable à la teinte verdâtre que prend la liqueur. Mais on obtient surtout la dioxime; je n'ai pu réussir à isoler d'isoxazol nitrosé.

On peut se demander en second lieu, s'il existe un acide rubazonique symétrique, de formule (II), jouant dans la série de l'isoxazolone, un rôle analogue à celui de Knorr, dans le groupe du pyrazol. En particulier, pourrait-on l'obtenir par des réactions identiques, c'est-à-dire soit par oxydation directe de l'aminophénylisoxazolone, soit par condensation de l'aminophénylisoxazolone avec la cétophénylisoxazolone?



Enfin, on pourrait préparer, à l'aide de l'aminophénylisoxazolone, des acides rubazoniques dans lesquels l'atome d'azote serait relié à un noyau pyrazolique par une double liaison, c'est-à-dire de la forme (III)



J'ai par conséquent cherché à transformer l'isonitrosophénylisoxazolone en amine correspondante.

RÉDUCTION DE L'ISONITROSOPHÉNYLISOXAZOLONE.

Cette réduction a été effectuée dans des conditions diverses. En opérant avec l'étain et l'acide chlorhydrique,

en solution alcoolique diluée, on obtient une liqueur incolore, d'où l'étain est précipité par l'hydrogène sulfuré. Après filtration, on concentre à basse température. Il cristallise un chlorhydrate, lequel fournit avec le chlorure de platine, en présence d'alcool, un précipité jaune. Ce *chloroplatinate*, recristallisé dans l'alcool à 60 pour 100, constitue des lamelles jaune clair, fondant à 197°-198° en se décomposant. Son analyse ne correspond pas à la formation d'un chloroplatinate d'aminophénylisoxazolone, $\text{PtCl}_4, 2 \text{HCl}, 2 \text{C}^9 \text{H}^8 \text{O}^2 \text{N}^2$, lequel demanderait Pt pour 100, 25,59. Mais elle s'accorde avec la production du chloroplatinate de benzylamine.

Analyse. — Substance, 0^g, 1420; Pt = 0^g, 0446. Trouvé pour 100 : Pt, 31,40. Calculé pour $\text{PtCl}_4, 2 \text{HCl}, 2 \text{C}^7 \text{H}^9 \text{N}$: Pt, 31,30.

Afin de caractériser ce composé, j'ai préparé le chloroplatinate de benzylamine, dont le point de fusion n'est pas mentionné dans la littérature chimique : il fond à 197°, comme le chloroplatinate analysé ci-dessus ; le mélange des deux produits fond encore à cette température, ce qui confirme leur identité.

Il s'est donc fait de la benzylamine dans la réduction. Ce corps provient de l'hydrogénation du benzonitrile, produit d'hydrolyse de l'oximinophénylisoxazolone.

Un traitement par le zinc et l'acide acétique provoque une coloration rouge foncé, qui disparaît tout à coup ; elle est due vraisemblablement à la formation d'un sel rouge. Dans la liqueur devenue incolore, on retrouve également du benzonitrile et de la benzylamine.

Il semble cependant se former une petite quantité d'aminophénylisoxazolone : lorsqu'on alcalinise avec précaution la liqueur acide, par le bicarbonate de sodium, et qu'on y ajoute du ferrieyanure de potassium, il y a production d'un composé rouge, soluble dans le chloroforme : il est vraisemblable qu'il s'agit d'un acide rubazonique ; toutefois, je n'ai pu réussir à en isoler une

quantité suffisante pour le purifier et l'analyser, l'évaporation des solutions chloroformiques l'abandonnant à l'état de résine rouge, peu soluble dans l'alcool et se colorant en rouge violet sous l'action des alcalis.

D'autres essais de réduction par divers procédés ont donné des résultats analogues aux précédents.

L'isonitrosophénylisoxazolone ne se condense pas avec la phénylisoxazolone elle-même.

Enfin, dans l'espoir de préparer la cétophénylisoxazolone, l'hydrolyse de l'isonitrosé a été effectuée par différentes méthodes, soit par les vapeurs nitreuses, soit par l'aldéhyde formique et l'acide chlorhydrique, etc. Il se produit, chaque fois qu'il y a réaction, du benzonitrile.

En terminant ce Chapitre, il est intéressant de signaler les résultats indiqués par Ruhemann, peu après la publication des précédentes recherches ⁽¹⁾. Dans une autre série de composés, cet auteur a préparé, par réduction de l'isonitroso-1.3-dicétohydrindène, l'amino dérivé correspondant; celui-ci se transforme, par oxydation, en un corps présentant les caractères d'un acide rubazonique symétrique du dicétohydrindène. Enfin, par condensation de l'uramile avec le tricétohydrindène, le même savant a obtenu un acide purpurique mixte ⁽²⁾. Ces rapprochements montrent l'influence exercée par la similitude de constitution sur les propriétés des composés organiques.

TROISIÈME PARTIE.

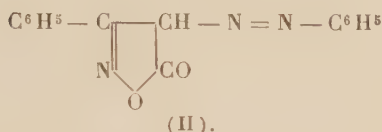
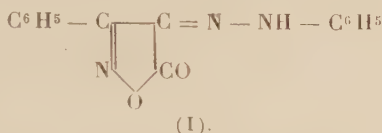
LES AZOÏQUES MIXTES DE LA PHÉNYLISOXAZOLONE.

La *phénylisoxazolone* est susceptible de se combiner, en solution alcaline, avec le *chlorure de diazobenzène* :

⁽¹⁾ André MEYER, *C. R. Acad. Sc.*, t. CLII, 12 juin 1911, p. 1677.

⁽²⁾ RUHEMANN, *Journ. chem. Soc.*, t. XCIX, août 1911, p. 1486.

cette réaction, signalée en 1891 par Claisen et Zedel ⁽¹⁾, fournit ainsi le *benzène-azophénylisoxazolone*, auquel ces auteurs ont assigné l'une ou l'autre des constitutions suivantes :



Ce produit a été jusqu'ici le seul azoïque mixte connu provenant de la phénylisoxazolone. Les autres dérivés azoïques, se rattachant au groupe de l'isoxazol, ont été obtenus par des méthodes indirectes. Knorr et Reuter ⁽²⁾, par action de l'acide azoteux sur l'oxime de l'acétylacétanilide, préparent le *benzène-azométhylisoxazolone*, homologue inférieur du corps de Claisen et Zedel. Par une voie un peu différente, réaction simultanée de molécules égales d'hydroxylamine et d'aniline en présence d'acide nitreux sur l'éther acétylacétique, Schiff réalise la synthèse du même azoïque ⁽³⁾.

Enfin, on doit à C. Bülow une intéressante contribution à l'étude de ce groupe de composés. L'action de l'hydroxylamine sur les dérivés azoïques mixtes des β -dicétones lui a procuré des *azo-isoxazols*, dont on ne connaît aucune autre méthode de préparation. Les isoxazols, en effet, comme les pyrazols, ne se combinent pas avec les diazoïques ⁽⁴⁾.

(1) CLAISEN et ZEDEL, *D. ch. G.*, t. XXIV, 1891, p. 142.

(2) KNORR et REUTER, *D. ch. G.*, t. XXVII, 1894, p. 1174.

(3) SCHIFF, *D. ch. G.*, t. XXVIII, 1895, p. 2732. — SCHIFF et VICIANI, *Ibid.*, t. XXX, 1897, p. 1167.

(4) C. BÜLOW, *D. ch. G.*, t. XXXII, 1899, p. 2648.

Par application de ce même mode opératoire aux *éthers azo-acétylacétiques*, C. Bülow et A. Hecking ont étudié les azoïques mixtes de la méthylisoxazalone, complétant ainsi les travaux de Schiff et Viciani ⁽¹⁾.

Mais ces procédés indirects peuvent se trouver en défaut : parfois, en effet, l'oxime intermédiairement formée ne se cyclise pas en isoxazalone. On doit cependant avoir recours à ceux-ci, à cause de la difficulté que l'on éprouve à se procurer la méthylisoxazalone.

J'ai préparé quelques homologues du *benzène-azo-phénylisoxazalone* ⁽²⁾. Cette étude conduira à quelques conclusions sur les relations existant entre la coloration des azoïques de la phénylisoxazalone et leur constitution, comparativement avec les azoïques dérivant des pyrazolones. Ces derniers corps possédant un intérêt tout particulier, par suite de leurs remarquables propriétés tinctoriales, je rechercherai, à ce dernier point de vue, l'influence de la substitution du noyau isoxazolique au noyau pyrazolique.

Dans un premier Chapitre, je traiterai de la préparation et des propriétés des azoïques mixtes de la phénylisoxazalone.

Un autre Chapitre sera consacré à l'étude des propriétés tinctoriales de quelques matières colorantes de la phénylisoxazalone. La constitution de ces azoïques sera discutée dans la quatrième Partie.

⁽¹⁾ C. BÜLOW et A. HECKING, *D. ch. G.*, t. XLIV, 1911, p. 238.
— HECKING, *Dissert. Tübingen*.

⁽²⁾ André MEYER, *C. R. Acad. Sc*, t. CLII, 1911, p. 610.

CHAPITRE I.

Préparation et propriétés des azoïques mixtes
de la phénylisoxazolone.

I. — PRÉPARATION.

La technique utilisée est sensiblement celle indiquée par Claisen et Zedel, seulement j'ai effectué la condensation avec les diazoïques en milieu acétique. La phénylisoxazolone est dissoute dans une quantité d'alcali ou de carbonate alcalin un peu supérieure à celle nécessitée par la théorie. A cette solution, on ajoute de l'acétate de sodium, le poids de celui-ci étant calculé de manière à neutraliser tout l'acide de la solution diazoïque, et l'on maintient la liqueur vers 0°. D'autre part, on a préparé, dans les conditions particulières pour chaque sorte d'amine, le chlorure diazoïque correspondant. Ce dernier est versé dans la solution d'isoxazolone : la combinaison s'effectue instantanément, et le colorant se précipite. Après essorage et lavage à l'eau chaude, on le fait cristalliser dans un dissolvant approprié. Le rendement est théorique.

Comme matières premières, j'ai utilisé des amines de la série benzénique et quelques-uns de leurs dérivés substitués, les naphtylamines, une amine hétérocyclique, l'*amino-antipyrine*, enfin la réaction a été appliquée aux diamines dont le type est la *benzidine*.

II. — PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES.

Les *dérivés azoïques de la phénylisoxazolone* sont insolubles dans l'eau. Ils possèdent des colorations variant, selon la nature de l'amine génératrice, du jaune clair

au rouge foncé. Ils se dissolvent dans les alcalis caustiques. Lorsque le composé est récemment préparé, cette dissolution se produit très aisément, surtout en ajoutant un peu d'alcool. Lorsqu'il s'agit, au contraire, d'une préparation déjà ancienne, la dissolution est assez difficile : à froid, même en présence d'alcool, elle n'est jamais complète; on est alors obligé de la favoriser par un chauffage modéré. Elle est généralement accompagnée d'un changement de coloration. Lorsqu'on neutralise la liqueur par un acide, même par le gaz carbonique, le colorant initial est régénéré, dans la plupart des cas, sans modification.

Ces azoïques produisent avec l'acide sulfurique concentré des solutions dont la coloration est notablement plus foncée qu'une solution benzénique, par exemple, du même colorant, à concentration égale. L'expérience peut se faire sous une autre forme : on prépare une solution dans l'éther acétique et l'on y ajoute un acide, soit de l'acide sulfurique concentré, soit de l'acide trichloracétique ou perchlorique. La nuance de la liqueur subit alors un déplacement vers la partie violette du spectre. Ce changement est d'autant plus intense que la quantité d'acide ajoutée est plus grande; il dépend, en outre, de la nature de l'acide, comme cela a lieu avec les *isoxazolindogénides*. Ces faits rentrent donc dans le domaine des phénomènes d'*halochromie*.

La plupart des matières colorantes azoïques présentent des propriétés semblables. J'ai recherché, en conséquence, si les azoïques, et en particulier ceux de la phénylisoxazolone, peuvent donner des combinaisons colorées avec les composés métalliques halogénés, tels que le chlorure stannique. Cette hypothèse s'est vérifiée expérimentalement. Je décrirai seulement dans ce Mémoire la combinaison chlorostannique du benzène-azophénylisoxazolone. J'ai d'ailleurs constaté que le chlorure stannique

se combine aussi avec des azoïques plus simples, dont le type est l'*azobenzène* (1).

Il arrive parfois qu'un même azoïque mixte puisse exister sous deux formes isomériques. Les *éthers azocyanacétiques* présentent, à ce point de vue, des particularités remarquables, dont l'étude a été l'objet de minutieuses recherches, de la part notamment de MM. Haller et Brancovici et Favrel, en France, de Kruckeberg, Uhlmann, Marquart, Hantzsch et Thompson, en Allemagne (2).

A un même éther azocyanacétique correspondent deux formes α et β , dont les points de fusion sont différents, lesquelles sont susceptibles d'être transformées l'une dans l'autre, sous l'influence de certains réactifs. Je n'ai pas retrouvé ici des faits analogues : j'ai cependant constaté, dans quelques cas, certaines propriétés intéressantes, notamment pour le *pseudo-cumène-azophényl-isoxazolone*.

BENZÈNE-AZOPHÉNYLISOXAZOLONE $C^{15}H^{11}O^2N^3$.

Ce produit se présente en fines aiguilles jaune clair, fondant à 166° , comme l'indiquent Claisen et Zedel. Il possède les propriétés signalées par ces auteurs. J'ajouterai les observations suivantes.

Très soluble à froid dans le chloroforme ou l'éther acétique, il l'est moins dans le benzène. Ses solutions sont jaune clair. L'addition d'acide sulfurique fait virer la

(1) André MEYER, *C. R. Acad. Sc.*, t. CLVI, 1913, p. 714.

(2) HALLER, *C. R. Acad. Sc.*, t. CVI, p. 1171. — HALLER et BRANCOVICI, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXVI, p. 714. — FAVREL, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXVII, p. 104, 193, 313, 328, 336. — KRUCKEBERG, *J. f. prakt. Ch.*, 2^e série, t. XLVII, p. 591. — UHLMANN, *Ibid.*, 2^e série, t. LI, p. 217. — MARQUART, *Ibid.*, 2^e série, t. LII, p. 160. — HANTZSCH et THOMPSON, *D. ch. G.*, t. XXXVIII, 1905, p. 2266.

solution à l'orangé foncé, tandis que l'acide perchlorique et l'acide trichloracétique produisent seulement une coloration orangée, ce dernier acide à un degré beaucoup moindre que le précédent. L'addition de pyridine à une solution éthéro-acétique donne également une nuance plus foncée. Les dissolutions dans l'alcoolate de sodium ou dans la potasse alcoolique laissent cristalliser, par refroidissement, un sel métallique jaune foncé : ces liqueurs sont, elles aussi, de couleur plus foncée que les solutions de l'azoïque.

En traitant, soit par le gaz carbonique, soit par l'acide chlorhydrique dilué, une solution alcaline de benzène-azophénylisoxazolone, il y a, dans les deux cas, précipitation du composé primitif, fondant à 166° : l'éther benzène-azocyanacétique, soumis au même traitement, donne, comme on sait, naissance, suivant le réactif utilisé, soit à l'éther α , soit à l'éther β . Cette isomérisation ne se produit donc pas dans les conditions précitées avec ce dérivé de la phénylisoxazolone.

Je n'ai pas davantage observé de modification, en chauffant à l'ébullition, pendant longtemps, une solution xylénique de benzène-azophénylisoxazolone, alors que cette expérience suffit pour effectuer la transformation du benzène-azocyanacétate d'éthyle (Haller et Brancovici, *loc. cit.*).

L'éther *benzène-azobenzoylacétique* est changé en dérivé acétylé par simple chauffage de cet éther, à la température du bain-marie, avec un excès d'anhydride acétique, en présence d'une petite quantité d'acide sulfurique concentré ⁽¹⁾. Ce procédé ne convient pas, comme je m'en suis assuré, pour l'acétylation du benzène-azophénylisoxazolone. De même, des essais de *benzoylation*,

(1) BÜLOW et HALLER, *D. ch. G.*, t. XXXV, 1902, p. 925. — A. WAHL, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. I, 1907, p. 731.

par le chlorure de benzoyle, agissant, soit en présence de pyridine en milieu benzénique, soit sur une solution alcaline de l'azoïque, tantôt en milieu aqueux (méthode Schotten-Baumann), tantôt en milieu acétonique ⁽¹⁾, n'ont pas conduit au résultat espéré.

L'action de l'oxychlorure de phosphore, en tube scellé, résinifie le produit; je n'ai pu ainsi obtenir d'azo-isoxazol chloré.

COMBINAISON CHLOROSTANNIQUE DU BENZÈNE-AZO-
PHÉNYLISOXAZOLONE



Pour préparer cette combinaison, on dissout dans le benzène sec 1^g,5 de benzène-azo-phénylisoxazolone. A cette solution on ajoute 2^g de chlorure stannique anhydre, dilué dans le benzène. La coloration passe aussitôt du jaune à l'orangé, et, au bout d'un certain temps, il se forme un précipité cristallin. Celui-ci, essoré, est rapidement lavé au benzène et à l'éther de pétrole, puis desséché aussitôt dans le vide, sur l'anhydride phosphorique.

On obtient ainsi une poudre microcristalline jaune orangé, d'une coloration plus foncée que celle de l'azoïque générateur. Chauffée sur le bloc Maquenne, elle se décompose vers 130°, en perdant du chlorure stannique. Elle est peu soluble dans les dissolvants organiques usuels. L'eau produit sa dissociation en acide chlorhydrique, oxyde d'étain et dérivé azoïque. Ce dédoublement, lent à la température ordinaire, est plus rapide à l'ébullition, mais n'est total qu'au bout d'un temps assez long.

0^g,3490 de substance, décomposés par une solution

⁽¹⁾ Cette méthode a été employée par Auwers pour benzoyler le benzène-azophénylméthylpyrazolone (*Annalen*, t. CCCLXXVIII, 1911, p. 232).

aqueuse de sulfate de sodium, pendant 2 heures à la température du bain-marie, ont donné $0^{\text{g}},3017$ de Ag Cl , ce qui correspond à 21,38 pour 100 de Cl ; la théorie demande 26,99 pour 100. Le résidu insoluble, constitué par une laque complexe d'oxyde d'étain et de matière colorante, laisse encore déceler la présence du chlore en quantité notable. L'hydrolyse, dans ces conditions, n'a porté que sur environ les trois quarts du chlore total. L'analyse a été faite alors par la méthode à la chaux. Elle correspond à une combinaison d'une molécule de chlorure stannique avec une molécule d'azoïque.

Analyses. — Substance, $0^{\text{g}},2210$; Sn O_2 , $0^{\text{g}},0630$; Ag Cl , $0^{\text{g}},2340$. — Substance, $0^{\text{g}},2748$; azote, $20^{\text{cm}^3},2$, à $16^{\circ}5$, sous $\text{H}_0 - f = 734^{\text{mm}}$. Trouvé pour 100 : Sn , 22,46; Cl , 26,19; N , 8,37. Calculé pour $\text{Sn Cl}_4 + \text{C}^{15}\text{H}^{11}\text{O}_2\text{N}_3$: Sn , 22,62; Cl , 26,99; N , 8,00.

MÉTANITROBENZÈNE-AZOPHÉNYLISOXAZOLONE



Ce dérivé, peu soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique, cristallise dans l'acétone ou le benzène en fines aiguilles jaune clair, fusibles à 200° - 201° , en se décomposant. Sa solution dans la soude alcoolique fournit avec l'acide chlorhydrique un précipité gélatineux, translucide, à reflets verdâtres, qui se transforme lentement, en régénérant le corps primitif. L'acide sulfurique concentré produit une coloration jaune foncé.

Analyses. — Substance, $0^{\text{g}},1878$; CO_2 , $0^{\text{g}},3970$; H_2O , $0^{\text{g}},0537$. — Substance, $0^{\text{g}},1399$; azote, $21^{\text{cm}^3},4$, à 10° , sous $\text{H}_0 - f = 734^{\text{mm}}$. Trouvé pour 100 : C , 57,66; H , 3,17; N , 17,89. Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{10}\text{O}_4\text{N}^4$: C , 58,06; H , 3,22; N , 18,06.

PARANITROBENZÈNE-AZOPHÉNYLISOXAZOLONE



On condense la phénylisoxazolone, en milieu acétique, avec la *p*-nitrophénylnitrosamine, préparée selon les

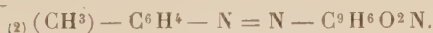
indications de Schraube et Schmidt (1). On fait cristalliser le colorant dans l'acide acétique bouillant, d'où il se dépose, par refroidissement, en fines aiguilles jaune orangé, fondant à 224°-225°.

Il est peu soluble dans l'alcool, beaucoup plus dans l'acétone; les alcalis le colorent en rouge et le dissolvent, en présence d'alcool, en orangé foncé. L'acide sulfurique donne une solution jaune orangé foncé.

J'ai obtenu le même composé par action de l'hydroxylamine libre, en milieu alcoolique, sur la *p*-nitrophénylhydrazone du benzoylglyoxylate d'éthyle (2), décrite par M. Wahl. Cependant, la coloration prise au contact des alcalis par le produit de cette origine paraît d'un rouge plus violacé que celle donnée par un échantillon dérivant directement de la phénylisoxazolone.

Analyse. — Substance, 0^g, 1650; azote, 25^{cm³}, 8, à 19°, sous H₀—*f* = 738^{mm}; 2. Trouvé pour 100 : N, 17,77. Calculé : N, 18,06.

ORTHOTOLUÈNE-AZOPHÉNYLISOXAZOLONE



Il cristallise dans l'acide acétique ou dans le benzène, où il est peu soluble à froid, en fines aiguilles jaune orangé, se décomposant à 151°-152°. Ses solutions, jaune clair, sont colorées en orangé par addition d'acide sulfurique ou perchlorique. Le chlorure stannique produit un précipité *jaune orangé foncé*.

Analyses. — Substance, 0^g, 1610; CO₂, 0^g, 4073; H₂O, 0^g, 0708. — Substance, 0^g, 1815; azote, 23^{cm³}, 7, à 18°, sous H₀—*f* = 748^{mm}, 7.

Trouvé pour 100 : C, 68,99; H, 4,88; N, 15,09. Calculé pour C₁₆H₁₃O₂N₃ : C, 68,81; H, 4,65; N, 15,05.

(1) SCHRAUBE et SCHMIDT, *D. ch. G.*, t. XXVII, 1894, p. 518.

(2) A. WAHL, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. I, 1907, p. 731.

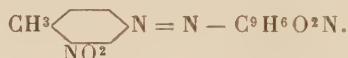
PARATOLUÈNE-AZOPHÉNYLISOXAZOLONE



Cet isomère du corps précédent, très peu soluble à froid dans l'acide acétique, est recristallisé dans ce solvant, puis dans un mélange de benzène et d'alcool. Il constitue de fines aiguilles jaune orangé, fondant à 177°-178°, en se décomposant. Sa solution sulfurique est d'un orangé plus foncé que celle du dérivé *ortho*; de même, une liqueur benzénique produit, avec le chlorure stannique, un précipité *rouge clair*.

Analyses. — Substance, 0^g, 1110; CO², 0^g, 2780; H²O, 0^g, 0496. — Substance, 0^g, 1186; azote, 15^{cm}³, 2, à 16°, sous H₀ — $f = 738^{\text{mm}}$, 7. Trouvé pour 100 : C, 68,30; H, 4,96; N, 14,72. Calculé : C, 68,81; H, 4,65; N, 15,05.

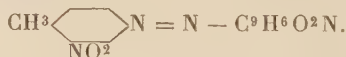
ORTHONITROPARATOLUÈNE-AZOPHÉNYLISOXAZOLONE



Pour préparer ce dérivé, on est parti de la nitrotoluidine (CH³)₍₁₎. (NO²)₍₂₎. (NH²)₍₄₎, fondant à 77°, 5. On obtient ainsi, après recristallisation dans l'acide acétique bouillant, où elles sont extrêmement peu solubles, de fines aiguilles feutrées, très peu denses, colorées en jaune clair, et se dissolvant en jaune dans l'acide sulfurique. Ce corps se décompose à 205°-206°; a solution alcaline est brune.

Analyse. — Substance, 0^g, 1218; azote, 17^{cm}³, 2, à 13°, sous 759^{mm}, 4. Trouvé pour 100 : N, 16,85. Calculé pour C¹⁶H¹²O⁴N⁴ : N, 17,26.

MÉTANITROPARATOLUÈNE-AZOPHÉNYLISOXAZOLONE

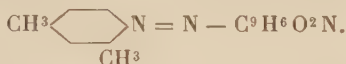


Isomère du précédent composé, sa production a lieu avec la nitrotoluidine 1.3.4, fusible à 114°. Il constitue

des aiguilles orangé foncé, très hygroscopiques, très peu solubles dans l'acide acétique à froid. Sa solution sulfurique est orangé foncé. Il fond à 213° - 215° , en se décomposant.

Analyses. — Substance, 0° , 1124; CO_2 , 0° , 2435; H_2O , 0° , 0452. — Substance, 0° , 1441; azote, 21^{cm^3} , 2, à 13° , sous $\text{H}_0 - f = 755^{\text{mm}}$, 5. Trouvé pour 100 : C, 59,08; H, 4,49; N, 17,46. Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O}^4\text{N}^4$: C, 59,25; H, 3,71; N, 17,26.

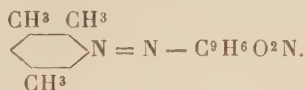
MÉTAXYLÈNE-AZOPHÉNYLISOXAZOLONE



Ce colorant, obtenu avec la *m*-xylidine, cristallise dans un mélange de benzine et d'alcool en belles aiguilles orangées, fondant à 187° en se décomposant. Leur solution benzénique est jaune d'or; l'addition de chlorure stannique produit un précipité rouge orangé. L'acide sulfurique donne une liqueur orangé foncé. Ses solutions alcalines sont jaunes.

Analyses. — Substance, 0° , 1072; CO_2 , 0° , 2735; H_2O , 0° , 0514. — Substance, 0° , 1625; azote, 19^{cm^3} , 7, à 14° , sous $\text{H}_0 - f = 756^{\text{mm}}$, 6. Trouvé pour 100 : C, 69,58; H, 5,32; N, 14,37. Calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{15}\text{O}^2\text{N}^3$: C, 69,62; H, 5,11; N, 14,33.

PSEUDO-CUMÈNE-AZOPHÉNYLISOXAZOLONE



Ce produit se présente sous deux formes, l'une de couleur rouge, l'autre ayant une coloration jaune orangé, ce dernier ayant une solubilité un peu supérieure à celle du composé rouge.

Lorsqu'on fait cristalliser, à plusieurs reprises, le produit brut de la réaction dans un mélange d'alcool

et de benzène, il se dépose un mélange d'aiguilles jaunes et d'aiguilles rouges. Par redissolution dans l'acide acétique chaud, ou dans le benzène, on élimine les aiguilles jaunes, tandis que les aiguilles rouges se déposent les premières ou restent en partie insolubles. Celles-ci fondent à 215° - 216° et présentent la composition prévue par la théorie.

Quant au produit jaune, dont la coloration varie, selon les fractions, du jaune à l'orangé, il se transforme, lorsqu'on le chauffe vers 160° , en dérivé rouge, fondant à 215° .

Enfin, la variété rouge peut être changée en variété jaune par dissolution dans la potasse alcoolique : cette transformation a lieu par neutralisation de la solution alcaline, soit par H Cl, soit par CO_2 .

Analyse de l'azoïque rouge.— Substance, 0° , 1248; CO_2 , 0° , 3220, H_2O , 0° , 0647. — Substance, 0° , 0947; azote, 11°cm^3 , 6, à 18° , sous $\text{H}_0 - f = 744^{\text{mm}}$. Trouvé pour 100 : C, 70,36; H, 5,76; N, 14,07. Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{17}\text{O}^2\text{N}^3$: C, 70,35; H, 5,53; N, 13,68.

Analyse de l'azoïque jaune. — Substance, 0° , 1298; azote, 15°cm^3 , 6, à 16° , sous $\text{H}_0 - f = 744^{\text{mm}}$, 1. Trouvé pour 100 : N, 13,92. Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{17}\text{O}^2\text{N}^3$: 13,68.

Le pseudo-cumène-azophénylisoxazolone se dissout en jaune dans la pyridine; avec l'acide trichloracétique, il fournit une solution orangée; celle donnée par l'acide perchlorique est rouge orangé; avec l'acide sulfurique, elle est rouge. Le chlorure stannique produit un précipité rouge éosine.

α -NAPHTALÈNE-AZOPHÉNYLISOXAZOLONE.

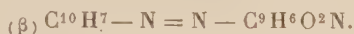


Cet azoïque est constitué par de fines aiguilles brun orangé clair, peu solubles dans l'acide acétique et l'alcool; sa solution dans le benzène, où il est facilement soluble,

est colorée en jaune orangé. Il fond, en se décomposant, à 172° - 173° . Le chlorure stannique, en solution chloroformique, donne un précipité rouge violet foncé. Avec l'acide sulfurique concentré, on obtient une solution violet rouge. L'acide perchlorique donne une liqueur rouge orangé.

Analyses. — Substance, 0° , 1195; CO_2 , 0° , 3144; H_2O , 0° , 0461. — Substance, 0° , 1370; azote, 15^{cm^3} , 2, à 15° , sous $\text{H}_0 - f = 758^{\text{mm}}$, 1. Trouvé pour 100 : C, 71,76; H, 4,28; N, 13,12. Calculé pour $\text{C}^{19}\text{H}^{13}\text{O}^2\text{N}^3$: C, 72,38; H, 4,12; N, 13,33.

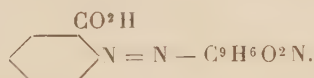
β -NAPHTALÈNE-AZOPHÉNYLISOXAZOLONE



Le colorant isomère du précédent dérivé cristallise dans l'acide acétique en fines aiguilles jaune foncé fondant à 202° - 203° , en se décomposant. Il est très soluble dans le benzène, le chloroforme et l'éther acétique; la solution fournie par l'acide sulfurique concentré est rouge bordeaux; sa combinaison chlorostannique est rouge brique; l'acide perchlorique produit une coloration orangée.

Analyses. — Substance, 0° , 1374; CO_2 , 0° , 3624; H_2O , 0° , 0479. — Substance, 0° , 1715; azote, 20^{cm^3} , à 16° , sous $\text{H}_0 - f = 756^{\text{mm}}$, 1. Trouvé pour 100 : C, 71,95; H, 3,87; N, 13,70. Calculé pour $\text{C}^{19}\text{H}^{13}\text{O}^2\text{N}^3$: C, 72,38; H, 4,12; N, 13,33.

ACIDE BENZÈNE-AZOPHÉNYLISOXAZOLONE-ORTHO-CARBONIQUE

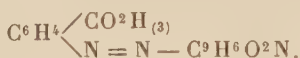


L'acide anthranilique diazoté fournit, avec la phénylisoxazolone, un colorant qui, après cristallisation dans l'acide acétique, fond vers 245° , en se décomposant. Ce sont des aiguilles jaune clair, peu solubles dans l'alcool

à froid, très solubles à chaud, solubles en jaune foncé dans les alcalis. L'acide sulfurique concentré les dissout en jaune.

Analyses. — Substance, 08,1248; CO^2 , 08,2831; H^2O , 08,0413.
— Substance, 08,1678; azote, 19^{cm}3,3, à 12°, sous $\text{H}_0 - f = 760^{\text{mm}}$,5.
Trouvé pour 100 : C, 61,87; H, 3,67; N, 13,79. Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{11}\text{O}^4\text{N}^3$: C, 62,13; H, 3,55; N, 13,59.

ACIDE BENZÈNE-AZOPHÉNYLISOXAZOLONE-MÉTA-CARBONIQUE



L'isomère *méta* possède des propriétés analogues. L'acide acétique l'abandonne en aiguilles jaunes, donnant une solution jaune avec l'acide sulfurique concentré. Il fond vers 260°-262° en se décomposant.

Analyses. — Substance, 08,1576; CO^2 , 08,3572; H^2O , 08,0542.
— Substance, 08,1868; azote, 22^{cm}3, à 15°, sous $\text{H}_0 - f = 751^{\text{mm}}$,6.
Trouvé pour 100 : C, 61,81; H, 3,82; N, 13,81. Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{11}\text{O}^4\text{N}^3$: C, 62,13; H, 3,55; N, 13,59.

ACIDE BENZÈNE-AZOPHÉNYLISOXAZOLONE-PARACARBONIQUE

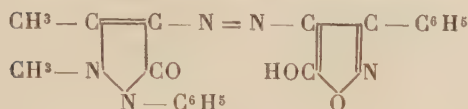


Ce troisième isomère de position constitue des aiguilles jaune clair, fournissant une solution jaune avec l'acide sulfurique. Il fond vers 290° en se décomposant.

Analyse. — Substance, 08,1335; azote, 15^{cm}3,7, à 19°, sous $\text{H}_0 - f = 751^{\text{mm}}$,5. Trouvé pour 100 : N, 13,60. Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{11}\text{O}^4\text{N}^3$: N, 13,59.

Ces trois dérivés, par suite de la présence dans leur molécule d'un groupe carboxyle, possèdent une faible affinité pour les fibres animales. En bain acétique, ils teignent la soie et la laine en nuances jaunes très claires, mais peu résistantes.

ANTIPYRYL-AZOPHÉNYLISOXAZOLONE



A l'aide de l'amino-antipyrine, dont les propriétés se rapprochent de celles des amines aromatiques par le fait qu'elle se laisse diazoter ⁽¹⁾, j'ai préparé un dérivé azoïque mixte des groupes de la pyrazolone et de l'isoxazolone. Ce produit diffère d'un acide rubazonique par l'existence d'un second atome d'azote unissant les deux noyaux hétérocycliques.

Il cristallise de sa solution dans l'acide acétique bouillant en belles aiguilles rouge foncé, présentant l'aspect et la coloration d'un acide rubazonique, et qui fondent à 196°-197° en se décomposant.

Peu soluble dans l'alcool ou l'acide acétique, ce corps est très soluble dans le chloroforme, moins dans le benzène : ses solutions sont orangées. Avec la potasse, il donne un sel peu soluble, jaune clair, décomposable même par l'action de CO²; la couleur jaune vire au rouge, en abandonnant l'azoïque primitif. L'acide sulfurique donne une solution jaune foncé; avec le chlorure stannique, on obtient un précipité jaune.

Analyse. — Substance, 0^s, 1291; azote, 20^{mm}, 5, à 14°, sous H₀ — *f* = 738^{mm}, 7. Trouvé pour 100 : N, 18,36. Calculé pour C²⁰H¹⁷O³N⁵ : N, 18,66.

DIPHÉNYLE-DISAZO-*bis*-PHÉNYLISOXAZOLONE

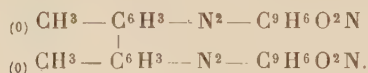
Ce disazoïque se prépare par union de la tétrazobenzidine avec 2^{mol} de phénylisoxazolone. Le composé

(1) KNORR et STOLZ, *Annalen*, t. CCXIII, 1896, p. 67.

rouge obtenu dans la réaction est insoluble dans les dissolvants organiques usuels; on le fait cristalliser dans l'éther benzoïque bouillant. Il se dépose à l'état de poudre microcristalline rouge brique, très peu soluble en jaune dans l'aniline, la pyridine ou le tétrachlorure d'acétylène bouillants, et se décomposant au-dessus de 300°. L'acide sulfurique concentré produit une solution rouge violet; le chlorure stannique donne une combinaison violacée.

Analyse. — Substance, 0^g,2342; azote, 31^{cm}³,7, à 18°, sous H₀ — $f = 752^{\text{mm}}$, 4. Trouvé pour 100 : N, 15,73. Calculé pour C³⁰H²⁰O⁴N⁶ : N, 15,90.

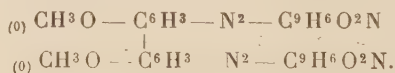
DITOLYLE-DISAZO-*bis*-PHÉNYLISOXAZOLONE



Homologue du composé précédent, il s'obtient à l'aide de l'orthotolidine et présente des propriétés semblables; sa coloration est rouge carmin.

Analyse. — Substance, 0^g,1045; azote, 13^{cm}³,3, à 16°, sous H₀ — $f = 750^{\text{mm}}$, 5. Trouvé pour 100 : N, 14,85. Calculé pour C³²H²⁴O⁴N⁶ : N, 15,10.

DIMÉTHOXYDIPHÉNYLE-DISAZO-*bis*-PHÉNYLISOXAZOLONE



L'azoïque dérivé de la dianisidine est coloré en rouge violet; il est très peu soluble dans tous les solvants organiques et donne une solution violet bleuâtre dans l'acide sulfurique concentré.

Analyse. — Substance, 0^g,1324; azote, 15^{cm}³,95, à 15°, sous H₀ — $f = 746^{\text{mm}}$, 1. Trouvé pour 100 : N, 14,02. Calculé pour C³²H²⁴O⁶N⁶ : N, 14,28.

III. — RELATIONS ENTRE LA COULEUR ET LA CONSTITUTION
DES AZOÏQUES MIXTES DE LA PHÉNYLISOXAZOLONE.

Les composés azoïques mixtes de la phénylisoxazolone possèdent des colorations variant du jaune au rouge foncé. Quelques remarques peuvent être faites au sujet de ces colorations.

En ce qui concerne les azoïques dérivés du benzène, la substitution d'un H du noyau par un groupe nitré n'a qu'une faible influence sur la coloration. Tout au plus, le groupe NO^2 confère-t-il aux solutions alcalines une coloration plus rougeâtre. S'il s'agit des dérivés du toluène, le composé dans lequel le groupe NO^2 est placé en ortho par rapport au chromophore azoïque est orangé, alors que l'isomère, où ce même groupement est situé en méta, est jaune.

Dans les toluène-azophénylisoxazolone, la nuance est un peu plus foncée chez le dérivé para que chez le dérivé ortho : cette relation existe également pour la coloration donnée avec l'acide sulfurique concentré et pour la couleur de la combinaison avec le chlorure stanique.

Pour les azoïques de la naphthaline, la constitution exerce une action prépondérante : le dérivé α est *orangé brun*, tandis que l'isomère β est seulement *jaune*; on retrouve une différence de ton analogue pour les solutions respectives des deux colorants, soit dans les solvants organiques, soit dans les acides, ou pour les combinaisons chlorostanniques.

La coloration est assez peu modifiée par l'introduction d'un carboxyle dans le noyau benzénique.

CHAPITRE II.

Les matières colorantes azoïques de la phénylisoxazolone.

Les azoïques, dont les propriétés viennent d'être exposées précédemment, sont insolubles dans l'eau. Ils ne renferment, à l'exception des dérivés des acides amino-benzoïques, aucun groupe salifiable, capable par conséquent de leur procurer des aptitudes tinctoriales.

Il m'a semblé qu'une étude de quelques azoïques de la phénylisoxazolone, au point de vue de leurs affinités pour les fibres textiles, présenterait quelque intérêt.

Il existe, en effet, une classe importante de matières colorantes, de constitution voisine de celle des dérivés de la phénylisoxazolone, et douées de propriétés tinctoriales précieuses : ce sont les azoïques mixtes des pyrazolones. Sous le nom de *tartrazine*, la technique utilise depuis longtemps l'un des représentants les plus anciennement connus de ce groupe. Découverte en 1884 par Ziegler, sa véritable constitution pyrazolique n'a été établie qu'en 1896, par les recherches de Anschütz ⁽¹⁾, confirmées par Gnehm et Benda ⁽²⁾.

Depuis ces travaux, une activité considérable a été déployée dans ce domaine, et le nombre des colorants azoïques des pyrazolones utilisés en teinture s'est accru rapidement ⁽³⁾ : leur caractère commun est de posséder de remarquables qualités de solidité, surtout une résistance particulière à la lumière. Ces propriétés doivent être attribuées à la présence du groupe pyrazolique dans la molécule.

(1) ANSCHÜTZ, *Annalen*, t. CCXCIV, 1896, p. 219; *Ibid.*, t. CCCVI, 1899, p. I.

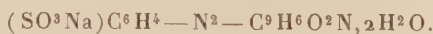
(2) GNEHM et BENDA, *Ibid.*, t. CCXCIX, 1897, p. 100.

(3) Voir l'Ouvrage de G. COHN, *Die Pyrazolfarbstoffe*; Stuttgart, 1910.

Dans un but de comparaison, j'ai donc préparé quelques matières colorantes de la phénylisoxazolone à l'aide des diazoïques de quelques amines sulfoniques.

I. — COLORANTS ACIDES.

BENZÈNE-*p*-SULFONATE DE SODIUM AZOPHÉNYL- ISOXAZOLONE



On prépare le sel de sodium à l'aide du diazo de l'acide sulfanilique agissant sur une solution alcaline de phénylisoxazolone. On fait cristalliser le précipité jaune obtenu dans l'eau bouillante acidulée par l'acide sulfurique. Par refroidissement, on recueille des paillettes brillantes, jaune d'or, qui, séchées à l'air, constituent le sel de sodium de l'acide sulfonique. Il arrive souvent qu'en faisant cristalliser ce produit, il se précipite en une masse gélatineuse, ne se séparant pas du dissolvant avec lequel il fait corps, et qui devient impossible à filtrer. Il faut alors redissoudre à chaud et laisser la solution refroidir très lentement, en amorçant par frottement contre les parois du vase, à l'aide d'un agitateur. Ce phénomène se rencontre parfois aussi avec les autres azoïques de cette série.

Il n'est pas aisé de préparer l'acide sulfonique libre lui-même, car le sel de sodium est à peine décomposé par l'acide sulfurique concentré. Cette observation est à répéter pour les autres colorants du groupe. Ce fait a été quelquefois signalé pour des acides sulfoniques azoïques : entre autres exemples, Sisley a signalé la difficulté d'obtenir l'acide libre du ponceau cristallisé par simple traitement du sel alcalin par l'acide sulfurique (1).

Dans ces conditions, j'ai analysé ces corps à l'état de sels de sodium.

(1) P. SISLEY, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXV, 1901, p. 873.

Analyses. — Dosage de l'eau : 1^g,1168 de substance, maintenus à 100° jusqu'à poids constant, ont perdu 0^g,1005, d'où H²O pour 100 : 8,99. Calculé pour C¹⁵H¹⁰O⁵N³SSNa + 2 H²O : H²O, 8,93. Substance (anhydre), 0^g,1985; Na²SO⁴, 0^g,0381. — Substance, 0^g,1914; azote, 19^{cm}³, à 15°, sous H₀ — $f = 722^{\text{mm}}$, 4. Trouvé pour 100 : Na, 6,21; N, 11,19. Calculé pour C¹⁵H¹⁰O⁵N³SSNa : Na, 6,26; N, 11,44.

Le colorant teint la soie, en bain acétique, et la laine, avec addition de bisulfate alcalin, en belles nuances jaune d'or.

m-XYLÈNE-*o*-SULFONATE DE SODIUM AZOPHÉNYL-
ISOXAZOLONE

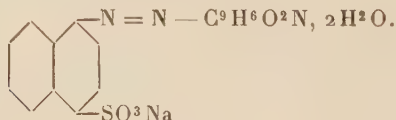


L'acide *m*-xylidine sulfonique, après diazotation, produit avec la phénylisoxazolone une matière colorante orangée, qui est recristallisée dans l'eau bouillante.

Séchée à l'air, elle constitue une poudre cristalline orangée, assez soluble dans l'eau; elle teint la laine et la soie, en bain acide, en belle nuance jaune orangé foncé.

Analyses. — Dosage de l'eau : 2^g,563 ont perdu, à 105°, 0^g,2079, soit 8,11 pour 100. Calculé pour C¹⁷H¹⁴O⁵N³SSNa + 2 H²O : H²O, 8,35. — Substance (anhydre), 0^g,1870; azote, 16^{cm}³, 6, à 17°, sous H₀ — $f = 745^{\text{mm}}$, 6. — Substance, 0^g,1316; Na²SO⁴, 0^g,0246. Trouvé pour 100 : N, 10,25; Na, 6,05. Calculé pour C¹⁷H¹⁴O⁵N³SSNa : N, 10,63; Na, 5,83.

α -NAPHTALÈNE- α -SULFONATE DE SODIUM AZOPHÉNYL-
ISOXAZOLONE.

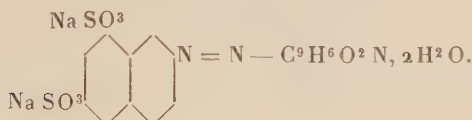


Ce composé dérive de l'acide naphthionique. Recristallisé dans l'eau alcoolisée acidulée, il se présente en

petits cristaux ou en paillettes brillantes brun orangé foncé, solubles dans l'eau en orangé. Il teint la laine et la soie en bain acide en rouge marron. Séché à l'air, ce sel renferme sensiblement 2 molécules d'eau de cristallisation.

Analyses. — Substance, 1^g,2461; H²O, 0^g,1072. Trouvé : H²O pour 100, 8,60. Calculé pour C¹⁹H¹²O⁵N³SSa + 2H²O : H²O, 7,94. — Substance (anhydre), 0^g,2218; Na²SO⁴, 0^g,0349. — Substance, 0^g,1753; azote, 14^{cm}³,9, à 17°, sous H₀ — *f* = 743^{mm},7. Trouvé pour 100 : Na, 5,09; N, 9,79. Calculé pour C¹⁹H¹²O⁵N³SSa : Na, 5,51; N, 10,07.

β-NAPHTALÈNE-DISULFONATE DE SODIUM (2.6.8)-AZO-
PHÉNYLISOXAZOLONE



Le diazoïque de l'acide amido G ou β-naphtylamine-disulfonique (2.6.8) fournit, avec la phénylisoxazolone, un précipité jaune orangé. On le purifie par cristallisation dans l'eau alcoolisée en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique.

Il teint la laine et la soie en belle nuance jaune orangé.

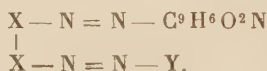
Analyses. — Substance (séchée à l'air) 2^g,4827. — Perte à 100° : H²O, 0^g,1747. Trouvé : H²O pour 100, 7,03. Calculé pour C¹⁹H¹¹O⁸N³S²Na² + 2H²O, 6,48. — Substance (anhydre) : 0^g,2521; Na²SO⁴, 0^g,0646. — Substance, 0^g,1662; azote : 11^{cm}³,5, à 23°, sous H₀ — *f* = 737^{mm},6. Trouvé pour 100 : Na, 8,55; N, 7,74. Calculé pour C¹⁹H¹¹O⁸N³S²Na² : Na, 8,86; N, 8,09.

II. — COLORANTS SUBSTANTIFS.

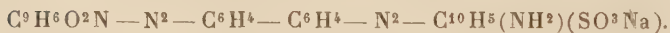
On sait que les dérivés disazoïques provenant des diamines symétriques, du type de la benzidine, possèdent

la propriété de teindre directement le coton non préalablement mordancé. J'ai préparé quelques couleurs substantives de la phénylisoxazolone, en employant le mode opératoire bien connu usité pour l'obtention des colorants de benzidine ⁽¹⁾. On combine 1^{mol} du composé tétrazoïque de la base avec 1^{mol} de phénylisoxazolone, en milieu alcalin ou acétique. Il se produit une combinaison intermédiaire, de couleur rouge. Au bout de quelques heures, on ajoute une molécule d'une solution titrée d'un second composant, amine ou phénol sulfonique, en milieu acétique ou alcalin, selon le cas. Il y a aussitôt un virage de la couleur, et l'on achève la réaction par un chauffage modéré. On précipite le produit par le sel ou le sulfate de sodium.

Ces colorants possèdent la formule générale suivante, X désignant un noyau benzénique et Y un reste d'amine ou de phénol sulfonique :

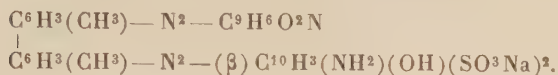


DIPHÉNYLE-DISAZO-PHÉNYLISOXAZOLONE-NAPHTIONATE
DE SODIUM



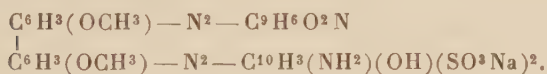
Ce colorant rouge foncé est préparé avec la tétrazo-benzidine opposée d'une part à la phénylisoxazolone, de l'autre, à l'acide naphthionique. Comme le rouge Congo, il vire au bleu sous l'influence des acides. Il teint directement le coton en rouge écarlate, en bain neutre, en présence de sel.

⁽¹⁾ MARTIN LANGE, *D. ch. G.*, t. XIX, 1886, p. 1697. — MARTIUS, *Ibid.*, t. XIX, 1886, p. 1755.

DITOLYLE-DISAZO-PHÉNYLISOXAZOLONE-AMINONAPHTOL-
DISULFONATE DE SODIUM (1.8.3.6)

On condense le tétrazo de l'orthotolidine avec la phénylisoxazolone, puis avec 1^{mol} d'acide aminonaphtol-disulfonique H, en milieu *acide*. Le colorant résultant est violet rougeâtre; il vire au bleu violet sous l'action de l'acide sulfurique concentré.

Il teint les fibres animales en violet, en bain acide, et le coton, en bain neutre.

DIMÉTHOXYDIPHÉNYLE-DISAZO-PHÉNYLISOXAZOLONE-
AMINONAPHTOLDISULFONATE DE SODIUM (8.1.3.5)

On le prépare avec la dianisidine tétrazotée et combinée avec la phénylisoxazolone et l'acide aminonaphtol-disulfonique K, en milieu *alcalin*.

Il teint la soie et la laine, en bain acide, et le coton non mordancé, en bain neutre, en belles nuances violettes.

DIPHÉNYLE-DISAZO-PHÉNYLISOXAZOLONE-ACIDE
SALICYLIQUE

Ce colorant est constitué par une poudre brun foncé, peu soluble. Ses solutions sont orangées. Son sel de sodium teint directement le coton en orangé.

III. — ACTION DE LA LUMIÈRE SUR LES COLORANTS ISOXAZOLIQUES.

Au point de vue de la nuance, il n'y a guère de distinction entre les teintures effectuées, soit avec les dérivés de la phénylisoxazolone, soit avec des colorants du pyrazol. Ces derniers possèdent des tons plus verdâtres, alors que les premiers se rapprochent plutôt de l'orangé. Il y a, au contraire, une distinction très nette entre les deux séries, concernant la résistance à l'action de la lumière.

L'étude des relations entre la solidité des matières colorantes à la lumière et leur constitution a été l'objet de nombreux travaux ⁽¹⁾ : ces recherches sont nécessairement d'ordre qualitatif. Il est difficile, en effet, de déterminer avec certitude l'énergie photochimique par unité de surface. Les recherches de Joffre ⁽²⁾ ont montré, en particulier, combien les résultats varient essentiellement avec la nature de la fibre, sa concentration en colorant, le degré d'humidité de l'air, etc.

Pour éliminer autant que possible ces causes d'erreur, j'ai opéré dans des conditions identiques, avec des échantillons des mêmes tissus, teints en bains de concentrations analogues (environ 2 pour 100), d'une part avec les colorants de la phénylisoxazolone, de l'autre avec quelques dérivés de la pyrazolone. J'ai, bien entendu, choisi ces derniers parmi les couleurs de constitutions parfaitement connues et correspondant, autant que possible, à celles de mes produits. Je me suis référé, à cet égard, aux indications de Schultz et de Cohn ⁽³⁾. Ce sont les composés

⁽¹⁾ Kurt Gebhard a publié récemment un essai théorique sur les relations entre la constitution chimique et la sensibilité à la lumière (*Journ. f. pr. Chem.*, 2^e série, t. LXXXIV, 1911, p. 561-625).

⁽²⁾ JOFFRE, *Bull. Soc. chim.*, 2^e série, t. XLIX, 1888, p. 860.

⁽³⁾ G. SCHULTZ, *Farbstofftabellen*, 5^e édit., 1911, p. 12-16. — G. COHN, *loc. cit.*

suivants : *tartrazine*, *flavazine L*, *jaune xylène lumière*, *jaune dianile R*, *jaune normal 3 GL*, *jaune solide de Guinée R*, pour les colorants acides; les *orangés pyrazol* m'ont servi d'exemples de couleurs substantives. Les teintures ont été exposées plusieurs mois à la lumière, sous verre; une partie, recouverte d'un écran noir, servait de témoin.

Au bout d'un mois, les colorants du pyrazol n'avaient subi qu'une modification à peine sensible; au contraire, ceux de l'isoxazolone étaient notablement dégradés : les teintures directes sur coton présentaient déjà, au bout de quinze jours, une notable altération. Les colorants acides sur soie résistent beaucoup moins que les teintures sur laine : celles-ci montrent une bonne solidité, très inférieure toutefois à celle des pyrazolones.

Ces mêmes teintures ont été soumises à l'action des radiations ultraviolettes fournies par une lampe à mercure en quartz, modèle Westinghouse Cooper-Hewitt (long. d'arc, 60^{mm}; régime moyen, 3,2 ampères et 75 volts). Les tissus en expérience, fixés sur une planchette, étaient placés à 30^{cm} environ de la lampe. La partie médiane seule était frappée directement par l'irradiation; les deux autres portions étaient, l'une, servant de témoin, protégée par un écran, l'autre, recouverte d'une lame de verre à vitre, afin d'arrêter l'ultraviolet extrême. Au bout de 48 heures d'exposition, on commence à observer, pour les couleurs directes de la phénylisoxazolone sur coton (partie médiane), une décoloration. Les parties sous verre n'ont aucune altération et ne subissent une dégradation sensible que vers le douzième jour. Pour les colorants acides (sur soie), l'attaque devient perceptible dès le troisième jour (exposition directe), et le douzième, pour la partie protégée par le verre. Quant aux colorants sur laine, ils n'ont éprouvé, au bout de vingt jours, qu'une

légère atteinte; les dérivés du pyrazol sont restés indemnes ⁽¹⁾.

On peut à ce sujet, faire quelques remarques.

D'abord, il y a une notable différence entre l'action de l'irradiation ultraviolette totale et celle de l'ultraviolet moyen traversant le verre. Ces dernières radiations sont sensiblement celles existant dans la lumière solaire, mais cependant celle-ci n'agit pas tout à fait de la même manière. Des essais aux rayons ultraviolets ne peuvent donc se substituer entièrement à des essais à la lumière naturelle.

La solidité des colorants isoxazoloniques est ainsi beaucoup moindre que celle des dérivés pyrazoliques. Le remplacement du groupe iminé par l'oxygène, dans le noyau hétérocyclique, produit donc une diminution de la résistance de la molécule aux influences photochimiques. Ce résultat s'accorde avec la stabilité respective de ces deux noyaux vis-à-vis des agents chimiques eux-mêmes. Les pyrazolones peuvent, en effet, être fondues ou même distillées sans décomposition, tandis que la phénylisoaxazolone se détruit par la chaleur. Les acides attaquent peu les pyrazolones; ils dédoublent facilement l'isoaxazolone, etc.

Pourtant, il ne semble pas que la faculté de rendre un colorant très solide à la lumière soit une propriété spéciale du groupement pyrazolique. On a constaté, en effet, cette qualité à un haut degré pour les dérivés azoïques du dicétohydrindène ⁽²⁾ et, tout récemment,

⁽¹⁾ Ces essais ont été effectués au Laboratoire de Physiologie de la Sorbonne. Je remercie M. Victor Henri, qui a obligeamment mis à ma disposition l'appareil nécessaire.

⁽²⁾ Badische Anilin Soda-Fabrik, D. R. P. 241630, *Centralbl.*, t. I, 1912, p. 178; D. R. P. 241723, *Ibid.*, p. 179; D. R. P. 248010, *Centralbl.*, t. II, 1912, p. 215.

elle vient aussi d'être signalée pour les couleurs azoïques dérivant de l'indoxyle et de l'oxythionaphtène ⁽¹⁾.

QUATRIÈME PARTIE.

DIBROMOPHÉNYLISOXAZOLONE ET DÉRIVÉS.

Les tentatives effectuées pour préparer la *cétophényl-isoxazolone* ont été infructueuses, comme on l'a indiqué dans la seconde Partie. Il eût cependant été désirable d'obtenir ce composé, notamment pour élucider la question de l'identité possible de ses hydrazones avec les dérivés azoïques mixtes de la phénylisoxazolone.

J'ai abordé ce même problème par une voie détournée, en employant, à la place de cette cétone, le dérivé dibromé correspondant. On sait, en effet, que les dérivés dihalogénés des acétones peuvent remplacer ces dernières dans beaucoup de leurs réactions. Or, les composés possédant dans leur molécule un groupe CH^2 négatif jouissent justement de la faculté de pouvoir substituer directement leurs atomes d'hydrogène par le brome. Cette propriété appartient également à la *phénylisoxazolone*.

Dans la *dibromophénylisoxazolone*, les deux atomes de brome sont doués d'une très grande mobilité, et peuvent être éliminés facilement par divers agents. Ce corps se prête ainsi à des réactions variées : action des hydrazines, de l'hydroxylamine, etc. J'étudierai quelques exemples de ces transformations.

(1) Leonhardt et Co, D. R. P. 238017, *Centralbl.*, t. I, 1913, p. 1375.

CHAPITRE I.

Préparation et propriétés
de la dibromo-4.4-phénylisoxazolone.

I. — PRÉPARATION.

On dissout à chaud 16^g de phénylisoxazolone dans environ 100^g d'acide acétique cristallisable, puis on refroidit rapidement la solution dans la glace; la phénylisoxazolone se précipite en cristaux extrêmement fins. On ajoute alors, à basse température, et par petites portions, 34^g de brome, soit un léger excès, dilués dans 30^{cm}³ à 40^{cm}³ d'acide acétique. Il se dégage de l'acide bromhydrique, et la phénylisoxazolone entre peu à peu en solution. Lorsque tout le brome est ajouté, on obtient finalement une liqueur légèrement colorée en jaune ou en orangé. On la maintient dans la glace pendant quelques heures; le plus souvent, dans ces conditions, le dérivé bromé cristallise partiellement. On verse le tout dans l'eau glacée; il se produit un trouble laiteux, et, au bout de quelques instants, il se précipite une masse cristalline qui est recueillie, lavée à l'eau et séchée dans le vide, sur la potasse. On purifie ce composé par cristallisations dans un mélange d'éther ordinaire et d'éther de pétrole, ou dans le chloroforme additionné d'éther de pétrole.

On peut effectuer aussi la bromuration dans le chloroforme, et isoler le bromure par concentration à basse température ou par évaporation spontanée. L'huile lourde qui se sépare, lavée à l'eau, est ensuite abandonnée sur la potasse, dans le vide, jusqu'à cristallisation, ou bien encore, préalablement amorcée.

Le rendement est d'environ 90 à 95 pour 100 de la théorie.

Analyse. — I. Substance, 0^g,1664; Ag Br, 0^g,1962. — II. Substance, 0^g,2087; Ag Br, 0^g,2454. Trouvé pour 100 : Br, I. 50,17; II. 50,03. Calculé pour C⁹H⁵O²N Br² : Br, 50,15.

II. — PROPRIÉTÉS DE LA DIBROMOPHÉNYLISOXAZOLONE.

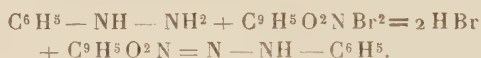
La dibromo-4.4-phénylisoxazolone cristallise dans l'acide acétique ou dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, en aiguilles prismatiques incolores, fondant à 76°-77°, sans se décomposer. Par évaporation lente de ses solutions, on peut l'obtenir en beaux cristaux hexagonaux très réfringents. Elle est très peu soluble dans l'eau; l'eau bouillante la décompose partiellement; sous l'influence des alcalis, elle se transforme en une résine jaune, incristallisable. Chauffé au-dessus de son point de fusion pendant quelque temps, le produit s'altère et perd du brome. Presque insoluble dans l'éther de pétrole, ce dérivé se dissout notablement, à froid, dans l'alcool ou l'acide acétique, très facilement à chaud. Il est très soluble dans l'acétone, l'éther, le benzène, le chloroforme ou l'éther acétique.

Dans le but de remplacer le brome par l'oxygène, et d'obtenir ainsi la cétone, j'ai traité une solution acétique de ce dibromure par l'acétate de plomb. Au bout de quelque temps, il se précipite du bromure de plomb. Après séparation de celui-ci et précipitation par l'eau, il se forme une huile jaune, incristallisable, contenant une très grande proportion de benzonitrile : je n'ai pu isoler la cétophénylisoxazolone par ce procédé.

ACTION DE LA PHÉNYLHYDRAZINE. — La phénylhydrazine réagit énergiquement sur la dibromophénylisoxazolone. On dissout 3^{mol} de phénylhydrazine dans l'alcool, on y

ajoute, par petites portions, en évitant une trop grande élévation de température, 1^{mol} de dibromure, également en solution alcoolique. On constate aussitôt une coloration jaune intense, et au bout de quelques instants, on observe la formation d'un précipité. Celui-ci étant essoré, l'addition d'eau aux eaux mères produit une nouvelle précipitation. Le corps jaune recueilli fond vers 164°, on le purifie par cristallisation dans l'acide acétique. Cette hydrazone fond alors à 166°; elle est *identique* au *benzène-azophénylisoxazolone*. Le mélange des deux corps fond à la même température.

Il s'est donc fait la réaction suivante :



L'acide bromhydrique passe à l'état de bromhydrate de phénylhydrazine.

On peut effectuer la même expérience dans d'autres conditions, par exemple en milieu acétique, en présence d'acétate de sodium, ou en milieu étheré ou chloroformique. On obtient le même résultat. Le rendement est voisin de la théorie.

Je n'ai pas observé la production d'autre composé que le benzène-azophénylisoxazolone. Selon Hantzsch et Kraft, et Overton, l'action des hydrazines sur certains chlorures de cétones conduit quelquefois à la formation de deux hydrazones, que les auteurs considèrent comme des stéréo-isomères ⁽¹⁾.

La formation d'une hydrazone identique au benzène-azophénylisoxazolone démontre que, dans le dérivé dibromé, les deux atomes de brome sont bien rattachés à l'atome de carbone 4, comme l'admet la formule précédente.

(¹) HANTZSCH et KRAFT, *D. ch. G.*, t. XXIV, 1891, p. 3525. — HANTZSCH, *Ibid.*, t. XXVI, p. 9. — OVERTON, *Ibid.*, t. XXVI, 1893, p. 18.

ACTION DE LA PARANITROPHÉNYLHYDRAZINE. — En remplaçant, dans l'expérience précédente, la phénylhydrazine par la paranitrophénylhydrazine, on observe les mêmes phénomènes, et il y a précipitation d'une *paranitrophénylhydrazone*. Ce corps, recristallisé dans l'acétone, fond à 224° - 225° en se décomposant : il présente toutes les propriétés du *p*-nitrobenzène-azophénylisoxazolone, $C^{15}H^{10}O^4N^4$. On peut donc lui attribuer la formule $C^9H^5O^2N : N.NH.C^6H^5.NO^2$.

Les *azoïques mixtes* dérivant de la phénylisoxazolone ne se différencient donc pas des *hydrazones* correspondantes. La discussion de leur constitution sera faite dans un Chapitre suivant.

ACTION DES HYDRAZINES SUBSTITUÉES.

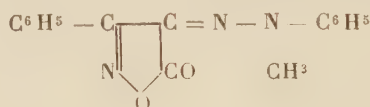
J'ai cru intéressant d'étudier l'action des hydrazines substituées dissymétriques, de la forme $R - NR' - NH^2$, sur la dibromophénylisoxazolone, dans le projet d'obtenir des hydrazones substituées à l'azote. On a vu dans la seconde Partie (p. 41) que de tels composés ne peuvent être préparés par condensation des nitrosamines, substituées à l'azote, avec la phénylisoxazolone. Les expériences ont porté sur la *méthylphénylhydrazine asymétrique*, la *benzylphénylhydrazine asymétrique* et enfin la *benzoylphénylhydrazine asymétrique*.

ACTION DE LA MÉTHYLPHÉNYLHYDRAZINE ASYMÉTRIQUE.
MÉTHYLPHÉNYLHYDRAZONE $C^{16}H^{13}O^2N^3$. — $3^{\text{g}},2$ de dibromophénylisoxazolone sont dissous dans 40^{cm^3} d'alcool à 95° . On verse peu à peu dans cette solution, en refroidissant, $3^{\text{g}},7$ de méthylphénylhydrazine, diluée dans 25^{cm^3} d'alcool. La liqueur prend une coloration orangée, puis, lorsque toute l'hydrazine est ajoutée, on chauffe quelques instants au bain-marie. Par refroidissement, il cristallise un com-

posé jaune orangé, peu soluble dans l'alcool. Poids recueilli : 2^g,4 (Théorie : 2^g,7).

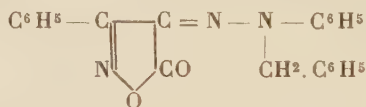
Cristallisé dans l'alcool ou l'acide acétique, où il est peu soluble à froid, il se présente en fines aiguilles orangées, fondant sans décomposition à 148°. Il se dissout aisément dans l'éther ou l'éther acétique. Il est insoluble dans les alcalis.

L'analyse correspond à la formule $C^{16}H^{13}O^2N^3$, c'est-à-dire à celle d'une *méthylphénylhydrazone*



Analyses. — Substance, 0^g,1013; CO², 0^g,2554; H²O, 0^g,0475. — Substance, 0^g,1193; azote, 16^{cm}³,3, à 23°,5 sous H₀ — $f=731^{mm}$, 6. Trouvé pour 100 : C, 68,76; H, 5,21; N, 15,14. Calculé pour $C^{16}N^{13}O^2N^3$: C, 68,81; H, 4,66; N, 15,05.

ACTION DE LA BENZYLPHÉNYLHYDRAZINE ASYMÉTRIQUE. BENZYLPHÉNYLHYDRAZONE $C^{22}H^{17}O^2N^3$.



La benzylphénylhydrazone se produit, dans des conditions analogues à celles indiquées pour la formation de la méthylphénylhydrazone, au moyen de la *benzylphénylhydrazine asymétrique*. Par récrystallisation dans l'acide acétique, elle fournit de belles aiguilles prismatiques jaunes, fondant sans décomposition à 126°-127°. Elle est assez soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther, l'acétone, le chloroforme ou la benzine, insoluble dans l'éther de pétrole. L'acide sulfurique concentré la dissout en jaune foncé. Elle n'est pas soluble dans les alcalis.

Analyses. — Substance, 0° , 1299; CO^2 , 0° , 3546; H^2O , 0° , 0655. — Substance, 0° , 1136; azote, 12^{cm^3} , 3, à 20° , sous $\text{H}_0 - f = 733^{\text{mm}}$, 8. Trouvé pour 100 : C, 74,45; H, 5,60; N, 12,18. Calculé pour $\text{C}^{22}\text{H}^{17}\text{O}^2\text{N}^3$: C, 74,36; H, 4,78; N, 11,83.

ACTION DE LA BENZOYLPHÉNYLHYDRAZINE ASYMÉTRIQUE. — Une solution alcoolique tiède de dibromophényl-isoxazolone est traitée par une solution de *benzoylphénylhydrazine*, en présence d'acétate de sodium. Il se produit une coloration jaune, et il se précipite un corps cristallisé, fondant en se décomposant à 163° - 164° . Une recristallisation dans l'alcool amène le point de fusion à 166° : c'est du *benzène-azophénylisoxazolone*. La benzoylphénylhydrazone n'offre donc pas une stabilité suffisante pour permettre de l'isoler; le groupe benzoyle a été détaché dans la réaction, à l'état d'acide benzoïque, dont on peut constater l'existence dans les eaux mères alcooliques.

Analyse. — Substance, 0° , 1036; azote, 14^{cm^3} , 5, à 20° , sous $\text{H}_0 - f = 745^{\text{mm}}$, 1. Trouvé pour 100 : N, 15,99. Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{11}\text{O}^2\text{N}^3$: N, 15,85. La formation d'une benzoylhydrazone exigerait N, 11,38.

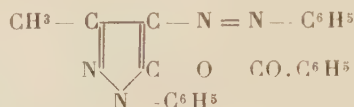
Des expériences effectuées en faisant varier les conditions de la réaction ont conduit à des résultats identiques.

On doit rapprocher ce fait de celui signalé à propos du benzène-azophénylisoxazolone (p. 62). Je rappelle, en effet, que je n'ai pu réussir à préparer directement un dérivé benzoylé de cet azoïque. Si donc cet éther benzoïque est capable d'exister, il doit posséder une très grande instabilité et se saponifier très facilement.

Cette manière de voir trouve un appui dans les recherches de K. Auwers ⁽¹⁾ sur le benzène-azophénylméthylpyrazolone. Ce savant a réussi à obtenir un dérivé benzoylé de cet azoïque; le même composé s'est formé par l'action de la benzoylphénylhydrazine sur la phénylméthylcé-

(1) K. AUWERS, *Annalen*, t. CCCLXXVIII, 1910, p. 221.

topyrazolone, mais il est très instable et perd facilement son groupe $\text{CO}-\text{C}^6\text{H}^5$. Selon Auwers, il s'agirait d'un éther O-benzoylé :



la N-benzoylphénylhydrazone se transposant, aussitôt formée, en dérivé à l'oxygène. Dans le cas de la phényl-isoxazolone, il n'est nullement surprenant qu'un éther benzoïque de cette nature puisse être encore plus facilement décomposable.

J'ai fait agir, en outre, l'hydrazine sur la dibromophénylisoxazolone : il se produit des résines brunes, incristallisables, d'où aucun produit défini n'a pu être retiré.

ACTION DE LA SEMICARBAZIDE. SEMICARBAZONE $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{O}^3\text{N}^4$. — La dibromophénylisoxazolone et le chlorhydrate de semicarbazide, en solution dans l'alcool dilué et en présence d'acétate de sodium, conduisent à une *semicarbazone*. On tiédit le mélange des deux composants au bain-marie; il se précipite un composé jaune au bout de quelques instants. On l'essore, le lave à l'alcool et l'éther, et on le fait cristalliser à deux reprises dans l'acide acétique.

Cette *semicarbazone*, $\text{C}^9\text{H}^5\text{O}^2\text{N} : \text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$, constitue de fines aiguilles jaune pâle, se décomposant vers $230-232^\circ$; peu soluble dans l'alcool ou l'acide acétique, elle se dissout facilement dans l'éther acétique.

Analyse. — Substance, $0^{\text{g}},0890$; azote, $19^{\text{cm}},2$, à 17° , sous $\text{H}_0-f=733^{\text{mm}},4$. Trouvé pour 100 : N, 24,51. Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{O}^3\text{N}^4$: N, 24,14.

ACTION DE L'HYDROXYLAMINE.

Oxime $\text{C}^9\text{H}^6\text{O}^3\text{N}^2$. — Une solution alcoolique d'hydroxylamine réagit, au bain-marie, en présence d'acétate de

sodium, sur la dibromophénylisoxazolone. Après concentration de la liqueur alcoolique dans le vide, on isole des cristaux, souillés par une résine brunâtre. On les purifie par dissolution dans le bicarbonate de sodium; la liqueur rouge provenant de ce traitement est neutralisée par un acide, qui reprécipite l'oxime. On la purifie finalement par dissolution dans l'éther bouillant, auquel on ajoute du benzène bouillant. Il cristallise ainsi des feuilletts jaune clair, fondant à 163°-165° (en tube capillaire) et à 176° sur le bain de mercure, en se décomposant. Ce produit est identique à l'*oximino-phénylisoxazolone* ou *isonitroso-phénylisoxazolone*, mais Claisen et Zedel ont indiqué un point de fusion différent pour ce composé ⁽¹⁾.

Analyses. — Substance, 0^g,2584; CO², 0^g,5389; H²O, 0^g,0814.
— Substance, 0^g,2477; azote, 31^{cm}³, 3, à 17°, sous H₀ — $f = 753^{\text{mm}}$, 2.
Trouvé pour 100 : C, 56,88; H, 3,50; N, 14,75. Calculé pour C⁹H⁶O³N² : C, 56,84; H, 3,16; N, 14,74.

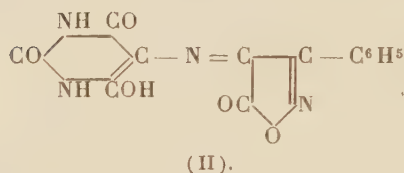
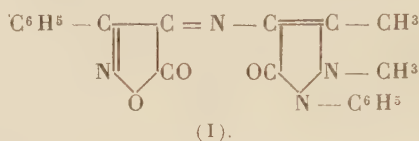
ACTION DES AMINES.

L'action des amines aromatiques devait être particulièrement envisagée, car on peut théoriquement concevoir, qu'avec le dibromure, elles donneraient lieu à la formation d'*azométhines*. Mais lorsqu'on fait l'expérience en milieu acétique ou alcoolique avec l'aniline, la paratoluidine, les naphtylamines, dans des conditions diverses, on obtient des huiles colorées, incristallisables, ou des produits goudronneux.

En remplaçant les amines aromatiques par une amine

(1) CLAISEN et ZEDEL, *D. ch. G.*, t. XXIV, 1891, p. 142. Ces auteurs donnent 143° pour le point de fusion de l'isonitroso-phénylisoxazolone. Ce point de fusion change suivant le mode de chauffage et la vitesse de chauffe. M. Wahl indique 176° pour le même dérivé (*Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. I, p. 466). Sur le bloc Maquenne, on trouve des températures de décomposition variables.

hétérocyclique, l'*amino-antipyrine*, le résultat a été plus satisfaisant. On constate une coloration rouge pourpre; après précipitation par l'eau, on recueille une résine rouge, laquelle est lavée à l'eau et redissoute dans le chloroforme. Après reprécipitation par l'éther de pétrole, suivie d'une nouvelle extraction au chloroforme et d'une cristallisation dans le benzène, on isole une petite quantité d'un *acide rubazonique*. Celui-ci possède le point de fusion et les propriétés de l'*antipyriliminophénylisoxazolone* (I) (p. 48).



Le procédé qui vient d'être indiqué constitue donc une nouvelle méthode de synthèse des acides rubazoniques mixtes. Toutefois, par suite de l'insuffisance du rendement, elle est moins avantageuse que celle consistant à partir des dérivés nitrosés.

J'ai cependant essayé de l'appliquer à l'uramile. On aurait pu espérer obtenir ainsi l'acide purpurique mixte (II). Mais ici, la faible solubilité de l'uramile est un obstacle insurmontable à cette synthèse. On observe bien une coloration rouge pourpre, rappelant celle de la murexide, et devenant violacée par addition d'ammoniaque, mais on ne peut isoler ce produit, l'uramile étant resté presque totalement inattaqué.

Je n'ai pas eu de meilleur résultat en faisant réagir le gaz ammoniac sec ou l'ammoniaque, dans diverses

circonstances, sur la dibromophénylisoxazolone : il y a également formation d'une coloration rouge, mais, ici encore, on n'a pu isoler le corps qui en est l'origine.

Je signale en terminant que toutes les réactions de la dibromophénylisoxazolone sont accompagnées de la production d'une petite quantité d'un composé à odeur piquante, rappelant de très près celle de la phénylcarbyleamine.

CHAPITRE II.

Sur la constitution des azo-dérivés de la phénylisoxazolone.

Les résultats acquis dans le précédent Chapitre démontrent expérimentalement l'identité des hydrazones, dérivant de la dibromophénylisoxazolone, et des azoïques mixtes de la phénylisoxazolone. Ils posent le problème de la constitution de ces composés.

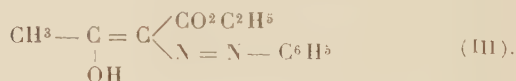
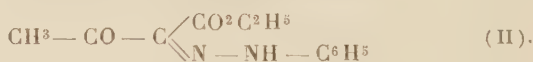
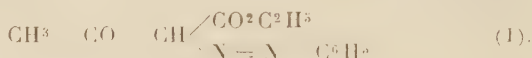
Claisen et Zedel ont indiqué deux formules tautomères pour représenter le *benzène-azophénylisoxazolone* : la première étant celle d'une hydrazone, la seconde, celle d'un véritable azoïque. Je les ai reproduites au début de la troisième Partie (p. 57). Elles correspondent à celles alors réservées par Knorr pour le benzène-azophénylméthylpyrazolone. Ce savant avait primitivement envisagé ce corps comme un azoïque ⁽¹⁾. Quelques années plus tard, sous l'influence des travaux de Japp et Klingemann ⁽²⁾, il le considéra comme l'hydrazone de la cétophénylméthylpyrazolone. Il avait, entre temps, reconnu son identité avec le produit obtenu en dédoublant l'acide rubazonique par la phénylhydrazine ⁽³⁾.

(1) L. KNORR, *Annalen*, t. CCXXXVIII, 1887, p. 183.

(2) JAPP et KLINGEMANN, *D. ch. G.*, t. XX, 1887, p. 2942 et 3284; *Journ. chem. Soc.*, t. LIII, 1888, p. 529.

(3) KNORR, *D. ch. G.*, t. XXI, 1888, p. 1201.

Cette question, en réalité, était intimement liée à la nature même des *azoïques mixtes* : sous ce nom, on a désigné les dérivés provenant de la combinaison des diazoïques avec l'éther acétylacétique et les composés analogues, contenant un groupe CH^2 négatif. L'*éther benzène-azo-acétylacétique*, découvert en 1877 par Victor Meyer ⁽¹⁾, avait d'abord été regardé comme un azoïque (I) par ce chimiste :



Mais dix années après, Richard Meyer montra l'identité de l'éther benzène-azomalonique avec la phénylhydrazone mésoxalique ⁽²⁾. D'autre part, dans l'action du diazobenzène sur l'éther méthylacétylacétique, Japp et Klingemann (*loc. cit.*) observèrent la production, non pas d'un éther azo-acétylacétique substitué, comme l'eût exigé une constitution azoïque, mais, au contraire, de l'hydrazone pyruvique, le groupe acétyle ayant été ainsi éliminé. Comme conséquence de ces résultats, Victor Meyer adopta dès lors la constitution hydrazonique (II) ⁽³⁾.

Ceci revient à admettre, soit que le diazoïque réagit sous la forme tautomère nitrosamine



soit, hypothèse plus vraisemblable et généralement

⁽¹⁾ Victor MEYER, *D. ch. G.*, t. X, 1877, p. 2075.

⁽²⁾ Richard MEYER, *Chem. Zeit.*, 1887, p. 836; *D. ch. G.*, t. XXI, 1888, p. 118; *Ibid.*, t. XXIV, 1891, p. 1241.

⁽³⁾ Victor MEYER, *D. ch. G.*, t. XXI, 1888, p. 11.

acceptée, qu'il se produit, dans l'azoïque primitivement formé, la migration d'un atome d'hydrogène du carbone à l'azote.

Depuis cette époque, divers arguments ont été préconisés en faveur de chacune de ces conceptions.

En 1899, Carl Bülow ⁽¹⁾ a proposé une nouvelle formule azoïque (III). Selon cet auteur, en effet, l'éther β cétonique réagit, avec le diazoïque, sous sa forme énolique. Cette hypothèse semble, du reste, confirmée par les recherches plus récentes de Otto Dimroth et Hartmann ⁽²⁾ et par celles de Kurt Meyer ⁽³⁾. Seules, les formes énoliques des composés desmotropes seraient capables, d'après eux, de se combiner aux diazoïques. Mais, si l'on admet ce fait comme démontré, il n'en résulte pas nécessairement, pour le produit final de la réaction, une constitution azoïque.

La découverte des éthers α - β dicétoniques a apporté un nouvel appui aux partisans de la formule hydrazonique. L'action de la phénylhydrazine sur l'éther dicétobutyrique conduit, en effet, d'après M. Wahl, à la phénylhydrazophénylméthylpyrazolone; ce composé s'obtient également, selon Japp et Klingemann (*loc. cit.*), en traitant l'éther benzène-azo-acétylacétique par la phénylhydrazine. M. Wahl a en outre établi l'identité des hydrazones benzoylglyoxyliques et des éthers azobenzoylacétiques ⁽⁴⁾.

On a fait des observations du même genre concernant les composés hétérocycliques. Les hydrazones de la cétophénylméthylpyrazolone et de la cétodiphénylpyrazo-

(1) C. BÜLOW, *D. ch. G.*, t. XXXII, 1899, p. 199.

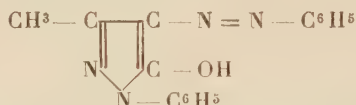
(2) DIMROTH, *D. ch. G.*, t. XL, 1907, p. 2404. — DIMROTH et HARTMANN, *Ibid.*, t. XL, 1907, p. 4460; t. XLI, 1908, p. 4012.

(3) KURT MEYER, *Annalen*, t. CC LXXIX, 1911, p. 59; *D. ch. G.*, t. XLIV, 1911, p. 2730.

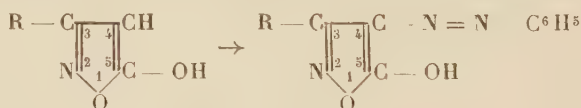
(4) A. WAHL, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXXIII, 1905, p. 495; *Ibid.*, 4^e série, t. I, 1907, p. 729.

lone sont identiques aux azoïques respectifs ⁽¹⁾. La phénylhydrazone de l'alloxane ne se distingue pas de l'acide benzène-azobarbiturique ⁽²⁾; il en est de même de la thionaphtène-quinone- α -phénylhydrazone et du benzène-azo-oxythionaphtène ⁽³⁾, de l'antraquinone phénylhydrazone et du benzène-azo-anthranol ⁽⁴⁾.

Cependant, MM. Bülow et Haas considèrent les azopyrazolones comme de véritables composés *ortho-azoïques*; ils se basent notamment sur leur décomposition par l'acide nitrique, ce réactif fournissant un sel de diazoïque ⁽⁵⁾. M. K. Auwers, à la suite de ses recherches sur le benzène-azophénylméthylpyrazolone, conclut également à la même formule ⁽⁶⁾ :



Relativement aux azoïques de la méthylisoxazolone, MM. Bülow et Hecking ⁽⁷⁾ leur attribuent, pour des raisons du même ordre, une constitution analogue, l'isoxazolone étant, pour ces auteurs, un véritable phénol hétérocyclique, l'*hydroxy-5-isoxazol* :



⁽¹⁾ SACHS et BARSCHALL, *D. ch. G.*, t. XXXV, 1902, p. 1437. — SACHS et BECHERESCU, *Ibid.*, t. XXXVI, 1903, p. 1135.

⁽²⁾ O. KÜHLING, *Ibid.*, t. XXIV, 1891, p. 4140; t. XXXI, 1898, p. 1972.

⁽³⁾ K. AUWERS, *Annalen*, t. CCCLXXXI, 1911, p. 290.

⁽⁴⁾ KAUFLEDER et SUCHANNEK, *D. ch. G.*, t. XL, 1907, p. 518. — K. MEYER et ZAHN, *Annalen*, t. CCCXCVI, 1913, p. 158.

⁽⁵⁾ BÜLOW et HAAS, *D. ch. G.*, t. XLIII, 1910, p. 2647.

⁽⁶⁾ K. AUWERS, *Annalen*, t. CCCLXXVIII, 1911, p. 218.

⁽⁷⁾ BÜLOW et HECKING, *D. ch. G.*, t. XLIV, 1911, p. 238.

De cette façon, on expliquerait la solubilité de ces composés dans les alcalis, sans être obligé d'admettre, avec Schiff et Viciani ⁽¹⁾, une ouverture préalable du cycle.

J'ai pensé pouvoir apporter une contribution à la question, du moins en ce qui concerne les azoïques de la phénylisoxazolone. Les dérivés acylés du benzène-azo-phénylisoxazolone n'ayant pu être préparés, j'ai effectué la méthylation de ce composé.

MÉTHYLATION DU BENZÈNE-AZOPHÉNYLISOXAZOLONE.

Les méthodes usuelles de méthylation, c'est-à-dire l'action de l'iodure de méthyle, en présence de méthylate de sodium, ou bien le traitement de l'azoïque par le sulfate de méthyle, en milieu alcalin, n'ont pas donné de résultats satisfaisants : le corps primitif reste en majeure partie inattaqué, et il a été impossible d'isoler un dérivé méthylé en quantité appréciable. J'ai substitué alors, aux moyens précédents, l'emploi du diazométhane. Ce procédé, particulièrement énergique, offre, dans le cas actuel, un intérêt considérable : il agit, en effet, directement à froid, sans l'intervention d'aucun réactif. Dans ces conditions, on pourra espérer éviter toute transposition moléculaire.

Le diazométhane a été obtenu en décomposant 5^g de nitrosométhyluréthane par la potasse méthylalcoolique, en milieu étheré, et distillant l'éther, suivant les prescriptions indiquées par v. Pechmann ⁽²⁾. On opère dans un appareil parfaitement sec et clos. La solution étherée de diazométhane est recueillie directement dans un ballon refroidi, lequel contient 2^g,5 de benzène-azophénylisoxazolone, partiellement dissous dans l'éther anhydre. Dès que la liqueur étherée arrive dans le récipient contenant

(1) SCHIFF et VICIANI, *D. ch. G.*, t. XXX, 1897, p. 1163.

(2) v. PECHMANN, *D. ch. G.*, t. XXVIII, 1895, p. 856.

l'azoïque mixte, on constate un changement marqué de la coloration, laquelle passe à l'orangé foncé, et de l'azote se dégage abondamment. En même temps, l'azoïque en suspension dans le liquide entre rapidement en dissolution. L'opération terminée, il se dépose, au bout de quelques instants, des cristaux orangé foncé; on les recueille et on laisse évaporer spontanément la solution mère éthérée. Le résidu ne tarde pas à cristalliser : il est constitué par un mélange du composé orangé avec un corps jaune clair. On sépare les deux produits par traitement à l'acétone et à l'éther acétique, dans lesquels le produit orangé est beaucoup moins soluble. On fait recristalliser ce dernier à plusieurs reprises dans un mélange de benzène et d'alcool. On isole ainsi de beaux cristaux orangés très réfringents, à reflets brillants, qui fondent à 148°-149° sans décomposition. Ce dérivé méthylé est identique à la *méthylphénylhydrazone*, provenant de l'action de la phénylisoxazolone dibromée sur la méthylphénylhydrazine asymétrique. Le mélange de ces deux substances fond également à 148°.

Analyse. — Substance, 0^g, 1396; azote, 18^{cm}³, 2, à 15°, 5, sous H₀ -- $f = 741^{\text{mm}}$, 9. Trouvé pour 100 : N, 15,06. Calculé pour C¹⁶H¹³O²N³ : N, 15,05.

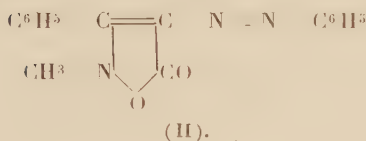
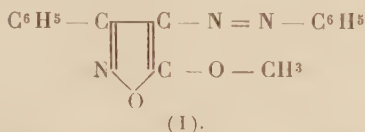
Ce produit est insoluble dans les alcalis; il est très stable : traité par le zinc et l'acide acétique, on ne constate pas la présence d'aniline dans les produits de la réduction. On doit le considérer comme une *méthylphénylhydrazone*, et lui attribuer la formule indiquée précédemment (p. 88). Ce corps se forme en quantité prédominante.

Le deuxième produit de méthylation, que j'appellerai *éther méthylque* β , est beaucoup plus soluble dans les solvants usuels que le précédent. Après plusieurs fractionnements, à l'aide d'acétone et d'acétate de méthyle, on l'obtient à l'état pur. Par cristallisation dans l'alcool

ou dans l'éther acétique additionné d'éther de pétrole, il se présente en fines aiguilles, d'un jaune très clair, fondant à 88° sans décomposition; ce corps est très soluble dans l'éther, l'acétone et dans l'éther acétique, beaucoup moins dans l'alcool. Il n'est pas soluble dans les alcalis.

Analyse. — Substance, 0^g, 1855; azote, 24^{cm}³, 3, à 17°, sous H₀ — $f = 744^{\text{mm}}$, 6. Trouvé pour 100 : N, 15, 11. Calculé pour C¹⁶H¹³O²N³ : N, 15, 05.

Le dérivé méthylé β peut répondre à l'une ou l'autre des deux formules suivantes :



La faible quantité de matière dont je disposais ne m'a pas permis de décider entre elles; toutefois, le traitement par la potasse à chaud ne semble pas devoir dégager de méthylamine, ce qui impliquerait plutôt la constitution (I).

Ainsi, lors de la méthylation par le diazométhane, on observe la production simultanée de *deux éthers méthyliques*.

On peut donc supposer que l'azoïque générateur est lui-même constitué, tout au moins en solution, par un certain état d'équilibre entre deux formes tautomères, l'une hydrazone, l'autre azoïque. Les azoïques mixtes posséderaient ainsi un atome d'hydrogène mobile, capable d'osciller plus ou moins rapidement de l'une à l'autre de ces positions d'équilibre. Suivant les conditions expérimentales, le déplacement se ferait en faveur de l'un ou

l'autre de ces états. Il serait à désirer qu'une vérification de cette hypothèse puisse être apportée par des mesures physico-chimiques directes.

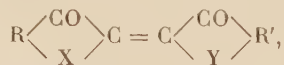
On doit faire observer, en terminant, que Auwers (*loc. cit.*) a rencontré aussi, dans la méthylation des azoïques hétérocycliques de la pyrazolone ou de l'oxythionaphène, la formation de deux éthers méthyliques; mais comme cette méthylation a été effectuée en présence d'alcali, on peut objecter que ce dernier a pu provoquer partiellement une migration.

CINQUIÈME PARTIE.

DÉRIVÉS INDIGOÏDES DE LA PHÉNYLISOXAZOLONE.

L'indigotine et l'indirubine, par suite de leur constitution spéciale, sont restées pendant longtemps en dehors de toute classification, parmi les matières colorantes. En 1887, Knorr ⁽¹⁾ a reconnu, dans la phénylméthylpyrazolone, un corps capable, comme l'indoxyle, d'être facilement oxydé en un *bleu de pyrazol*, d'ailleurs sans affinités tinctoriales, et qui présente le chromophore caractéristique de l'indigo, $-\text{CO}-\text{C}=\text{C}-\text{CO}-$.

Les remarquables travaux de M. Friedlaender ont, depuis peu, fait connaître des méthodes générales simples de préparation de *colorants indigoïdes*. Ce savant a ainsi désigné les matières colorantes de la forme



où X et Y représentent un atome ou un groupement bivalent, NH, O, S, etc.; les deux parties de la molécule

⁽¹⁾ L. KNORR, *Annalen*, t. CCXXXVIII, 1887, p. 171.

réunies par la double liaison peuvent être identiques ou non, symétriques ou dissymétriques. Ces synthèses sont effectuées à l'aide de molécules contenant le groupe $\text{—CO—CH}^2\text{—}$, ou sa forme tautomère, —CH=COH— ⁽¹⁾.

J'ai d'abord pensé obtenir un dérivé indigoïde symétrique dérivant de la phénylisoxazolone, en traitant celle-ci par des agents d'oxydation modérés, susceptibles d'éliminer les deux atomes d'hydrogène méthyléniques. Cependant, quel que soit l'oxydant (perchlorure de fer, liqueur cupropotassique, ferricyanure alcalin, azotate d'argent ammoniacal, etc.), utilisé dans des conditions variées, je n'ai pu réussir à réaliser une telle réaction. Uhlenhuth ⁽²⁾ avait eu déjà un résultat négatif, dans un essai de ce genre, avec le perchlorure de fer.

L'oxygène du noyau oxazolique constitue donc un obstacle à la production, par oxydation, d'un corps analogue au bleu de pyrazol.

Je n'ai pu davantage arriver au but désiré par des méthodes indirectes, par exemple par traitement de la dibromophénylisoxazolone par un métal susceptible d'éliminer le brome (cuivre, argent, mercure ou zinc). D'autre part, on observe seulement la production de résines, dans l'action à chaud de molécules égales de phénylisoxazolone et de dibromophénylisoxazolone, en milieu xylénique ou acétique, en présence de pyridine ou d'acétate alcalin. A froid, il n'y a pas de réaction; j'ai constaté que dans ces dernières conditions, la dibromophénylméthylpyrazolone et la phénylméthylpyrazolone conduisent à la production quantitative de bleu de pyrazol, dès qu'on

⁽¹⁾ FRIEDLAENDER, *Annalen*, t. CCCL, 1906, p. 390; *D. ch. G.*, t. XLI, 1908, p. 772; *Mon. f. Ch.*, t. XXIX, 1909, p. 359. — BEZDZIK et FRIEDLAENDER, *Mon. f. Ch.*, t. XXIX, p. 375; *Ibid.*, t. XXX, 1910, p. 871, etc.

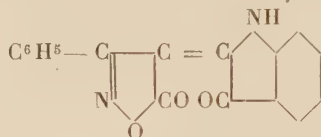
⁽²⁾ R. UHLENHUTH, *Annalen*, t. CCXCVI, 1897, p. 37; *Dissert. inaug.*, Halle, 1896.

ajoute à leur solution un acétate alcalin ou une base tertiaire.

La dibromophénylisoxazolone ne se condense guère plus nettement, soit avec la phénylméthylpyrazolone, soit avec le dicétohydrindène ou l'anthranol. Mais l'indoxyle ou l'oxythionaphtène, doués d'aptitudes réactionnelles particulièrement énergiques, fournissent avec ce produit des dérivés indigoïdes.

Pour la dénomination de ces composés, j'emploierai la nomenclature proposée par M. Friedlaender ⁽¹⁾.

PHÉNYLISOXAZOL-2-INDOL-INDIGO

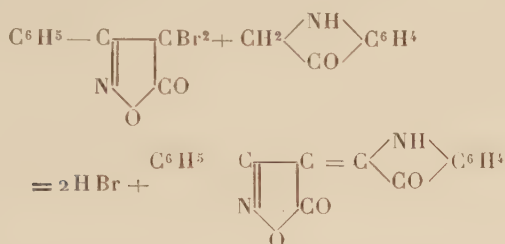


On dissout la dibromophénylisoxazolone dans l'acide acétique. On ajoute à cette solution une quantité correspondante d'acide indoxylrique et de l'acétate de sodium. On maintient au bain-marie pendant environ 2 heures. Au bout de quelques minutes, il se produit déjà une coloration rouge violacée, qui va en augmentant et qui est suivie bientôt de la formation d'un précipité. La réaction terminée, on verse dans l'eau; les flocons bleu violet sale qui se déposent, accompagnés d'une résine rougeâtre, sont recueillis et épuisés à plusieurs reprises par l'éther acétique et par le chloroforme bouillants : ces dissolvants se chargent d'un composé rouge. Après évaporation, le résidu est recristallisé dans l'acide acétique : dans ces conditions, on obtient des aiguilles rouge grenat foncé, possédant un reflet cuivré. Elles sont assez solubles dans l'acétone, l'éther acétique et le chloroforme à chaud. Ce

(1) P. FRIEDLAENDER, *D. ch. G.*, t. XLI, 1908, p. 773.

colorant se dissout à froid en rouge grenat foncé dans l'acide sulfurique concentré; il est reprécipité, à l'état floconneux, par l'eau, sans subir d'altération. Avec l'acide sulfurique fumant, il y a production d'un acide sulfonique, possédant une certaine affinité pour les fibres animales, qu'il teint en rose clair.

La réaction qui a donné naissance à ce colorant est la suivante, l'indoxyle provenant de l'acide indoxylrique par perte de CO^2 :



Le rendement est assez peu élevé, car il se fait de l'indigotine par une réaction secondaire.

Il est identique au composé décrit par M. Wahl, et préparé par action du chlorure d'isatine sur la phénylisoxazolone ⁽¹⁾.

J'ai comparé ce produit avec un échantillon provenant de cette dernière origine; les deux corps possèdent des propriétés semblables; vis-à-vis des réducteurs alcalins, ils se comportent de la même façon.

Comme l'a indiqué déjà M. Wahl, le leucodérivé de ce colorant ne possède pas d'affinités tinctoriales marquées.

Analyse. — Substance, 0^g,2817; azote, 24^{cm}³,1, à 20°, sous $\text{H}_0 - f = 744^{\text{mm}}$. Trouvé pour 100 : N, 9,76. Calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{10}\text{O}^3\text{N}^2$: N, 9,65.

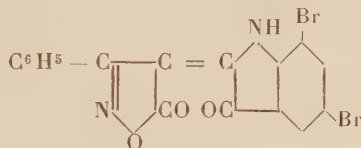
Afin de connaître l'influence exercée par les substitu-

(¹) A. WAHL, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXLVIII, 1909, p. 352.

qu'il se produit un violent départ d'acide chlorhydrique. Le colorant, recueilli, est recristallisé dans l'acide acétique, après lavage à l'eau et à l'alcool. Il constitue de belles aiguilles brun rouge foncé, assez peu solubles dans l'alcool ou l'acide acétique, beaucoup plus dans le chloroforme, l'éther acétique ou l'acétone; la coloration est plus foncée que celle du produit non halogéné. Ses propriétés sont voisines de celles de ce dernier et des dérivés correspondants des méthoxyphénylisoxazolones, décrits par MM. Wahl et Silberzweig ⁽¹⁾.

Analyse. — Substance, 0g,2846; AgBr, 0g,1431. Trouvé pour 100 : 21,4. Calculé pour C¹⁷H⁹O³N²Br : Br, 21,63.

PHÉNYLISOXANOL 2 INDOL-5.7-DIBROMINDIGO



Cet indigoïde est produit, dans les conditions décrites ci-dessus, à l'aide de la 5.7-dibromisatine. 3g,05 de ce corps sont transformés en chlorure, au moyen de 2g,1 de P Cl⁵, et celui-ci est condensé avec 1g,6 de phénylisoxazolone. On fait cristalliser le colorant dans l'acide acétique.

Il se présente en petits cristaux plats ou en belles lamelles rouges, à reflets brillants. Sa coloration est beaucoup plus claire que celles des homologues précédents. Sa solubilité dans les dissolvants organiques est de beaucoup supérieure à celles de ces derniers composés. Ce fait s'accorde avec les propriétés de la dibromo-isatine elle-même; Baeyer et Œkonomides ⁽²⁾ ont montré, en effet,

⁽¹⁾ WAHL et SILBERZWEIG, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. XIII, 1913, p. 239.

⁽²⁾ BAEYER et ŒKONOMIDES, *D. ch. G.*, t. XV, 1882, p. 2098.

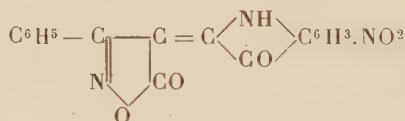
que l'introduction de deux atomes de brome dans l'isatine augmente la solubilité, alors qu'un seul atome de brome la diminue. Cette observation est également à répéter ici.

Il faut enfin remarquer que la présence d'un atome de brome en position 5 rend plus foncée la nuance de l'indigoïde, alors que celle de deux atomes de brome, dont l'un en position 7, la rend plus claire.

Si l'indirubine elle-même ne présente pour ainsi dire aucune affinité pour les fibres, ses dérivés polybromés constituent, comme on sait, des colorants de cuve de grande valeur. Une relation analogue ne se retrouve pas dans le cas actuel, car le dérivé dibromé ne possède guère plus que ses congénères le caractère d'un colorant de cuve.

Analyse. — Substance, 0^g,3637; Ag Br, 0^g,3024. Trouvé pour 100 : Br, 35,38. Calculé pour C¹⁷H⁸O³N²Br² : Br, 35,71.

PHÉNYLISOXAZOL 2-NITRO-INDOL-INDIGO



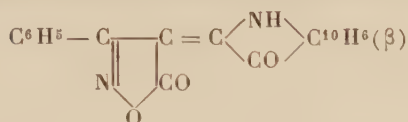
4^g,8 de nitro-isatine, préparée d'après Baeyer (1), sont convertis en chlorure, sous l'influence de 5^g,2 de PCl⁵. Par addition de 4^g de phénylisoxazolone, il se précipite un colorant rouge. On le purifie par cristallisations dans l'acétone, puis dans l'acide acétique.

Constitué par de belles et fines aiguilles rouge écarlate, fondant vers 220° en se décomposant, ce corps se dissout en rouge éosine dans l'acide sulfurique concentré.

Analyse. — Substance, 0^g,1124; azote, 12^{cm}³,2, à 21°, sous H₀—f=744^{mm},5. Trouvé pour 100 : N, 12,35. Calculé pour C¹⁷H⁹O⁵N³ : N, 12,53.

(1) BAEYER, *D. ch. G.*, t. XII, 1879, p. 1312.

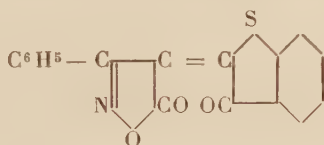
PHÉNYLISOXAZOL-2-NAPHTINDOL-(β)-INDIGO



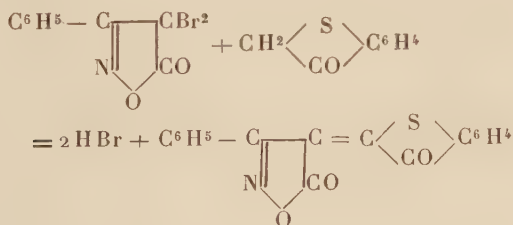
Le chlorure de β -naphtisatine réagit également sur la phénylisoxazolone, avec laquelle il donne un colorant brun foncé, insoluble dans les dissolvants usuels et fournissant avec l'acide sulfurique une solution brun violet. On le purifie par cristallisation dans le bromure d'éthylène, qui l'abandonne en aiguilles brunes microscopiques. Il donne une cuve jaune verdâtre, à la surface de laquelle se produit une *fleurée* brune; ce leuco-dérivé a une affinité assez faible pour le coton, qu'il teint en brun.

Analyse. — Substance, 0⁶,2440; azote, 17^{cm}³,9, à 20°, sous H₀—f = 737^{mm},6. Trouvé pour 100 : N, 8,29. Calculé pour C²¹H¹²O³N² : N, 8,23.

PHÉNYLISOXAZOL-2-THIONAPHTÈNE-INDIGO



Ce colorant est obtenu en substituant, dans la réaction sur la dibromophénylisoxazolone, l'oxythionaphtène à l'indoxyle,



On dissout dans l'alcool ou l'acide acétique l'oxythionaphtène, préparé à partir du sel de sodium de l'acide oxythionaphtène-carbonique, comme l'indique M. Friedlaender (1). On y ajoute une solution chaude contenant la quantité équivalente de dibromophénylisoxazolone, et de l'acétate de sodium ou de la pyridine. On observe aussitôt une coloration rouge intense, et il se produit un précipité rouge foncé. Le colorant contient une certaine proportion de thio-indigo, une partie de la dibromophénylisoxazolone ayant fonctionné comme oxydant. Il y a, en effet, destruction partielle de ce composé et formation de produits résineux. Pour effectuer la séparation du phénylisoxazol-thionaphtène-indigo, il faut procéder à des extractions fractionnées avec l'appareil Soxhlet, le phénylisoxazol-indigo étant beaucoup plus soluble que le thio-indigo dans le chloroforme, le benzène et l'éther acétique. On isole ainsi le colorant pur. Il constitue des aiguilles rouge écarlate, moins foncées que le thio-indigo. Avec l'acide sulfurique, il donne une coloration verdâtre. Le chlorure stannique produit un précipité rouge foncé avec sa solution benzénique; le thio-indigo dans les mêmes conditions fournit un précipité bleu violet foncé.

Son leuco-dérivé possède une affinité pour les fibres textiles, mais produit une teinture peu nourrie.

Analyse. — Substance, 0^g,3283; BaSO⁴, 0^g,2433. — Substance, 0^g,1752; azote, 7^{cm}³,35, à 18°, sous H₀—f=747^{mm},7. Trouvé pour 100 : S, 10,17; N, 4,84. Calculé pour C¹⁷H⁹O³NS : S, 10,42; N, 4,56.

On peut employer, à la place de la dibromophényl-

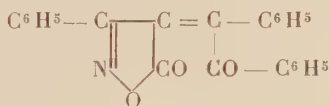
(1) FRIEDLAENDER, *Ann.*, t. CCC .', 1906, p. 390. M. le professeur Friedlaender a eu la gracieuseté de mettre à ma disposition un échantillon d'oxythionaphtène-carbonate de sodium; je lui adresse ici mes meilleurs remerciements. Je remercie également la Société badoise qui m'a procuré une quantité assez importante de ce même composé, ainsi que l'acide indoxylque utilisé précédemment.

isoxazolone et de l'oxythionaphtène, la phénylisoxazolone et le dibromocétodihydrothionaphtène. Ce dernier corps est préparé, suivant Friedlaender, par bromuration de l'oxythionaphtène ⁽¹⁾. On a l'avantage d'obtenir ainsi un rendement meilleur, la quantité de thio-indigo formée par une réaction secondaire étant beaucoup moins importante.

J'ai effectué des tentatives nombreuses de condensation de la phénylisoxazolone avec des cétones cycliques, telles que l'isatine ou ses dérivés, la thionaphtène-quinone, l'acénaphtène-quinone, dans le but de parvenir à quelques autres composés indigoïdes. Jusqu'à présent, ces essais ont été infructueux ou n'ont donné que des produits mal définis. La phénylisoxazolone, à ce point de vue, se sépare nettement d'autres composés hétérocycliques, tels que l'indoxyle, l'oxythionaphtène, qui se condensent facilement avec ces cétones, ou même l'oxindol, lequel s'unit aux isatines dans de bonnes conditions ⁽²⁾.

Avec le benzile, j'ai cependant obtenu le *phénylisoxazol-dibenzyle-indigo*:

PHÉNYLISOXAZOL-DIBENZYLE-INDIGO



On chauffe à l'ébullition une solution alcoolique de molécules égales de benzile et de phénylisoxazolone, en ajoutant à différentes reprises de la pipéridine. Au bout de 9 ou 10 heures, il cristallise de la liqueur, fortement

(¹) FRIEDLAENDER, BEZDIK et KENIGER, *D. ch. G.*, t. XLI, 1908, p. 233.

(²) WAHL et BAGARD, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXLVIII, 1909, p. 716; *Ibid.*, t. CLVI, 1913, p. 1382.

colorée en brun, un produit jaune qui est recueilli. Les eaux mères contiennent du benzile, de la phénylisoxazolone n'ayant pas réagi, et des goudrons noirâtres.

Le composé jaune est purifié par diverses cristallisations fractionnées dans un mélange d'alcool et de benzène, puis dans l'acide acétique. Le rendement est d'environ 30 pour 100 de la théorie.

Le phénylisoxazol-dibenzyle-indigo constitue de fines aiguilles jaune clair, fusibles à 208° en se décomposant. Il est peu soluble dans l'alcool, plus facilement dans le benzène. Il se décolore avec ce dernier solvant, avec lequel il paraît se combiner. En solution chloroformique, il n'additionne pas le brome. La phénylhydrazine le dédouble en produisant la benzile hydrazone, accompagnée de benzile-osazone.

Analyses. — Substance, 0^g, 1363; CO², 0^g, 3674; H²O, 0^g, 0518.
— Substance, 0^g, 2145; azote, 7^{cm³}, 4, à 22°, sous H₀ — $f = 728^{mm}$, 8.
— Substance, 0^g, 2228; azote, 7^{cm³}, 75, à 21°, sous H₀ — $f = 732^{mm}$, 7.
Trouvé pour 100 : C, 77,51; H, 4,22; N, 3,85 et 3,90. Calculé pour C²³H¹⁵O³N : C, 78,19; H, 4,25; N, 3,96.

Cryoscopie. — C²H⁴Br², 64^g, 06. Substance, 0^g, 2222; $\Delta t = 0^\circ$, 118.
— Substance, 0^g, 4088; $\Delta t = 0^\circ$, 216. Trouvé : M = 347 et 348. Calculé : 353.

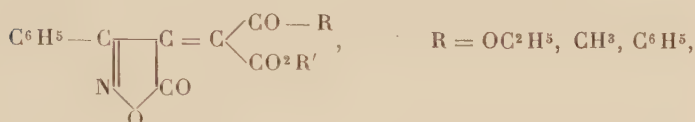
SIXIÈME PARTIE.

CONDENSATION DE LA PHÉNYLISOXAZOLONE AVEC L'ÉTHER MÉSOXALIQUE.

Les éthers mésoxaliques, $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{CO}^2 \text{R} \\ \text{CO}^2 \text{R}' \end{smallmatrix}$, ou α - β dicétoniques, $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{CO} - \text{R} \\ \text{CC}^2 \text{R}' \end{smallmatrix}$, présentent, à cause du groupe carbonyle compris entre deux radicaux négatifs, une réactivité particulière. Ces éthers, facilement abordables aujourd'hui, grâce surtout aux intéressantes recherches

de Bouveault et Wahl ⁽¹⁾, ont déjà fait l'objet de travaux de divers savants : M. Schmitt a combiné les éthers cyanacétiques avec les éthers mésoxaliques ⁽²⁾; M. Guyot et ses élèves les ont employés comme agents synthétiques ⁽³⁾.

Je m'étais proposé de rechercher si la phénylisoxazolone est susceptible de se condenser avec les éthers cétoniques précités, pour donner des composés colorés de la forme



avec lesquels l'action ultérieure de l'hydroxylamine ou des hydrazines aurait pu donner des dérivés indigoïdes. Mais l'expérience a montré que la condensation a lieu, dans ce cas, entre deux molécules de phénylisoxazolone et une seule molécule d'éther cétonique, ce qui conduit à des produits incolores. Les éthers cétoniques réagissent donc d'une manière totalement différente de celle des aldéhydes, lesquelles s'unissent seulement molécule à molécule avec la phénylisoxazolone, comme il a été indiqué précédemment.

Je décrirai dans ce qui suit la condensation avec l'éther mésoxalique. Les dérivés obtenus avec les éthers dicéto-butyriques et benzoylglyoxyliques sont du même type et ne répondent donc pas au but proposé.

⁽¹⁾ BOUVEAULT et WAHL, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXIX, 1903, p. 963; *Ibid.*, t. XXXIII, 1905, p. 475. — WAHL, *Bull.*, 4^e série, t. I, 1907, p. 461.

⁽²⁾ CH. SCHMITT, *Ann. de Phys. et de Chim.*, 8^e série, t. XII, 1907, p. 407.

⁽³⁾ GUYOT et MICHEL, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXLIII, p. 229. — GUYOT et ESTÉVA, *Ibid.*, t. CXLVII, p. 564. — GUYOT et BADONNEL, *Ibid.*, t. CXLVIII, p. 847. — GUYOT, *Ibid.*, t. CXLIX, p. 788.

L'éther mésoxalique a été préparé par l'action des vapeurs nitreuses sur l'éther malonique, selon les indications de Schmitt et de Curtiss, en modifiant, dans quelques détails, le mode opératoire ⁽¹⁾.

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DU MÉSOXALATE D'ÉTHYLE-
bis-PHÉNYLISOXAZOLONE.

La condensation s'effectue dans des conditions très variées. La présence d'agents catalyseurs, tels que la pipéridine, accélère la réaction, mais elle n'est pas indispensable. On mélange une molécule d'éther mésoxalique, soit anhydre, soit à l'état d'hydrate, avec deux molécules de phénylisoxazolone, ce qui produit un échauffement sensible, et l'on dilue avec de l'alcool. On chauffe environ 30 minutes à l'ébullition. La solution prend une teinte jaune, et il se forme sur les parois du ballon un dépôt cristallin qui va en augmentant par refroidissement. On essore le produit formé, et après l'avoir lavé à l'alcool et à l'éther, on le fait cristalliser à plusieurs reprises dans le benzène et l'alcool bouillants. Le rendement est d'environ 85 à 90 pour 100 de la théorie.

On peut encore dissoudre l'éther mésoxalique dans l'acide acétique cristallisable et additionner la solution de phénylisoxazolone bien pulvérisée; on chauffe légèrement vers 50°-60°, la phénylisoxazolone se dissout aussitôt, et l'on abandonne la préparation à la température ambiante. Au bout de quelque temps, il se dépose des cristaux dont la quantité augmente rapidement. On évite ainsi la production de matières résineuses et la purification est rendue plus aisée.

⁽¹⁾ CURTISS, *Amer. chem. J.*, t. XXV, p. 477. — SCHMITT, *loc. cit.* — André MEYER, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. IX, 1911, p. 423. — Voir aussi WAHL et DOLL, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. XIII, 1913, p. 332.

Je n'ai observé la formation que d'un seul composé, malgré les variations apportées, soit au mode opératoire, soit dans les proportions des composants réagissants.

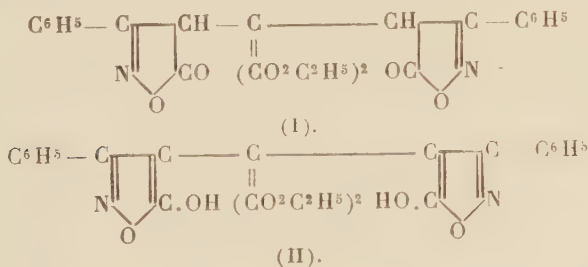
Ce corps s'obtient de l'acide acétique ou de l'alcool bouillants en petits cristaux prismatiques. Par évaporation lente de ses solutions, il forme de gros cristaux octaédriques. Il fond à 187° en se décomposant. Il est insoluble dans l'eau, l'éther, le chloroforme ou l'éther de pétrole, à froid comme à chaud. Ses dissolvants les meilleurs sont le benzène, l'alcool, l'éther acétique ou l'acétone bouillants. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré sans altération, l'addition d'eau reprecipitant le même corps.

Analyses. — I. Substance, 0^g,1253; CO², 0^g,2866; H²O, 0^g,0559. — II. Substance, 0^g,1925; CO², 0^g,4395; H²O, 0^g,0842. — III. Substance, 0^g,2548; azote, 13^{cm}³, 25, à 22°, sous H₀ — *f* = 733^{mm}, 4. Trouvé pour 100 : I. C, 62,38; H, 4,95. II. C, 62,27; H, 4,86. III. N, 5,81. Calculé pour C²⁵H²²O⁸N² : C, 62,76; H, 4,60; N, 5,85.

Ces résultats correspondent à la formation d'un produit de condensation d'une molécule d'éther mésoxalique avec deux molécules de phénylisoxazolone, une seule molécule d'eau étant éliminée :



Je désignerai ce dérivé, selon un usage courant, sous le nom de *mésosalate d'éthyle-bis-phénylisoxazolone*. On peut lui attribuer l'une ou l'autre des constitutions suivantes :



Ses propriétés s'accordent également bien avec ces deux formules. Il est, en effet, soluble dans les alcalis et les carbonates alcalins à froid. La solution précipite par l'addition d'un acide minéral, mais non par l'acide acétique, en abandonnant le corps primitif. On peut le titrer alcalimétriquement; une molécule du produit nécessite exactement deux molécules d'alcali ou de carbonate alcalin; la liqueur obtenue est alors *neutre* à la phthaléine. Par ce procédé, on prépare les sels alcalins.

SELS MÉTALLIQUES.

Le *sel de sodium* se produit en traitant, par exemple, une molécule d'éther mésoxalique-*bis*-phénylisoxazolone par deux molécules d'éthylate de sodium. La solution évaporée dans le vide, fournit un sel incolore, très soluble dans l'eau ou l'alcool dilué.

Analyse. — Substance desséchée à 105°, 0^g,3052; Na²SO⁴, 0^g,0809. Trouvé pour 100 : Na, 8,59. Calculé pour C²⁵H²⁰O⁸N²Na² : Na, 8,81.

Ce sel de sodium cristallise dans l'eau en grandes tables hexagonales, très hygroscopiques et retenant beaucoup d'eau d'interposition.

Par double décomposition, on a obtenu avec une solution de ce sel des précipités *blancs*, insolubles, avec les sels d'argent, de plomb, de zinc et de mercure; le perchlorure de fer donne un précipité *violacé*. Les sels alcalino-terreux, de magnésium et d'aluminium sont solubles.

DÉRIVÉ DIÉTHYLÉ DU MÉSOXALATE D'ÉTHYLE-*bis*- PHÉNYLISOXAZOLONE



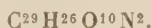
On transforme 7^g,2 de dérivé en sel de sodium, à l'aide d'éthylate de sodium; on ajoute de l'alcool absolu et un excès d'iodure d'éthyle (6^g). Au bout de 3 heures d'ébul-

lition, on chasse l'alcool et l'on reprend par l'eau; on fait cristalliser, à plusieurs reprises, le résidu dans l'alcool à 60°.

On obtient de fines aiguilles blanches, soyeuses, insolubles dans l'eau et les alcalis, très solubles dans le chloroforme, le benzène et l'éther acétique. Ce corps fond, sans décomposition à 200°-201°; sa composition correspond à la formation d'un dérivé diéthylé.

Analyses. — I. Substance, 0^g,1565; CO², 0^g,3764; H²O, 0^g,0839. — II. Substance, 0^g,1932; CO², 0^g,4607; H²O, 0^g,1022. — III. Substance, 0^g,1896; azote, 8^{cm}³, 8, à 13°, sous H₀ — $f = 751^{\text{mm}}$, 3. Trouvé pour 100 : I. C, 65,59; H, 5,95. — II. C, 65,03; H, 5,87. — III. N, 5,47. Calculé pour C²⁹H³⁰O⁸N² : C, 65,16; H, 5,62; N, 5,24.

**DÉRIVÉ DIACÉTYLÉ DU MÉSOXALATE D'ÉTHYLE-*bis*-
PHÉNYLISOXAZOLONE**



Une solution d'éther mésoxalique-*bis*-phénylisoxazolone dans le benzène bouillant est traitée par un excès d'anhydride acétique en présence de pyridine. Après 2 heures de chauffage, on distille la benzine; le résidu est lavé à l'eau acidulée, puis purifié par cristallisation dans l'alcool en présence de noir animal. On peut aussi effectuer l'acétylation par l'anhydride acétique à 100°, en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique : le composé résultant, précipité par l'eau, est recristallisé dans un mélange de benzine et d'alcool.

Il constitue de petits cristaux prismatiques incolores, fondant à 165°-166°, sans se décomposer, peu solubles dans l'alcool froid, insolubles dans l'eau et les alcalis. Ses meilleurs dissolvants sont le chloroforme ou l'acétone.

Analyses. — I. Substance, 0^g,2845; CO², 0^g,6367; H²O, 0^g,1258. — II. Substance, 0^g,2703; CO², 0^g,6084; H²O, 0^g,1215. — III. Substance, 0^g,4277; CO², 0^g,9733; H²O, 0^g,1918. — IV.

Substance, 0° , 2800; azote, 11° , 9, à 13° , 5 sous $H_0 - f = 746^{\text{mm}}$, 7. Trouvé pour 100 : I. C, 61,03; H, 4,91. — II. C, 61,39; H, 4,99. — III. C, 62,06; H, 4,98. — IV. N, 4,98. Calculé pour $C^{29}H^{26}O^{10}N^2$: C, 61,92; H, 4,63; N, 4,98.

DÉRIVÉ DIBENZOYLÉ DU MÉSOXALATE D'ÉTHYLE-*bis*-
PHÉNYLISOXAZOLONE



La benzylation a été effectuée, par l'action du chlorure de benzoyle, soit à froid, en milieu alcalin (procédé Schotten-Baumann), soit en présence de pyridine, en solution benzénique bouillante. Le précipité obtenu dans le premier cas, et, dans le second, le résidu de la distillation du benzène, sont lavés à l'eau acidulée, puis à l'eau alcaline, et enfin traités par l'alcool bouillant. On fait cristalliser le produit dans le chloroforme additionné d'alcool, puis finalement dans le benzène.

L'*éther dibenzoïque* se présente en feuillets blancs ou en aiguilles prismatiques, groupées parfois en étoiles, fondant à 194° , sans décomposition. Peu soluble dans l'alcool froid, insoluble dans les alcalis, ce dérivé se dissout aisément dans l'acétone ou l'éther acétique.

Analyses. — Le composé cristallisé dans la benzine contient une demi-molécule de benzène d'addition. Substance, 0° , 2034; CO^2 , 0° , 5168; H^2O , 0° , 0951. — Substance, 0° , 1944; Azote, 6° , 7, à 20° , 5, sous $H_0 - f = 739^{\text{mm}}$, 2. Trouvé pour 100 : C, 69,3; H, 5,1; N, 3,90. Calculé pour $C^{39}H^{30}O^{10}N^2 + \frac{1}{2}C^6H^6$: C, 69,5; H, 5,3; N, 3,86.

Le même produit, maintenu à 105° jusqu'à poids constant a fourni les résultats suivants :

Substance, 0° , 1456; CO^2 , 0° , 3650; H^2O , 0° , 0600. Trouvé pour 100 : C, 68,00; H, 4,57. Calculé pour $C^{39}H^{30}O^{10}N^2$: C, 68,24; H, 4,37.

Cryoscopie. — Le poids moléculaire a été déterminé par la cryoscopie. Toutefois, le nombre obtenu avec le

nitrobenzène correspond à la moitié du poids moléculaire théorique.

Nitrobenzène, 50^s,39. — I. Substance, 0^s,1811; $\Delta t_1 = 0^{\circ},072$. — II. Substance, 0^s,4430; $\Delta t_2 = 0^{\circ},18$. Trouvé : $M_1 = 349$; $M_2 = 342$. Calculé : $M = 686$, dont la moitié est 343.

Une cryoscopie de la phénylisoxazolone elle-même, effectuée dans des conditions analogues de concentration, a fourni aussi une valeur voisine de la moitié du nombre théorique (pour l'abaissement moléculaire à l'origine) :

Nitrobenzène, 42^s,04. — I. Substance, 0^s,2647; $\Delta t_1 = 0^{\circ},458$. — II. Substance, 0^s,4771; $\Delta t_2 = 0^{\circ},738$. Trouvé : $M_1 = 96$; $M_2 = 107$, d'où l'on calcule, poids moléculaire à l'origine : $M_0 = 82$, c'est-à-dire environ la moitié du poids moléculaire réel, 161. (Constante cryoscopique utilisée : $K = 70$.)

La cryoscopie du dérivé benzoylé dans le bromure d'éthylène a donné le nombre suivant :

Solvant, 54^s,82. — Substance, 0^s,4682. $\Delta t = 0^{\circ},168$. Trouvé : $M = 600$. Théorie, 686.

ACTION DU CHLORURE DE DIAZOBENZÈNE. — On prépare une solution de chlorure de diazobenzène (2^{mol}). On dissout, d'autre part, 1^{mol} d'*éther mésoxalique-bis-phénylisoxazolone* dans la soude diluée, en ajoutant une quantité suffisante d'acétate de sodium pour neutraliser le chlorure diazoïque. Cette liqueur étant refroidie par de la glace, on y verse lentement le diazoïque. Il se produit aussitôt un dégagement de gaz carbonique, et un composé jaune se précipite.

On le fait cristalliser dans l'alcool, puis dans l'acide acétique. Il fond à 166°; son analyse et ses propriétés l'identifient avec le *benzène-azophénylisoxazolone*.

Analyses. — Substance, 0^s 1402; azote, 18^{cm},9, à 14°, sous $H_0 - f = 750^{\text{mm}}$,8. Trouvé pour 100 : N, 15,84. Calculé pour $C^{15}H^{11}O^2N^3$: N, 15,85.

La quantité recueillie est d'environ 90 pour 100 de la théorie.

L'éther mésoxalique-*bis*-phénylisoxazolone se comporte donc vis-à-vis du diazobenzène comme le font tous les dérivés de substitution des composés méthyléniques, par exemple les éthers maloniques ou acétylacétiques substitués.

La constitution attribuée plus haut au produit de condensation de la phénylisoxazolone avec l'éther mésoxalique paraît donc ainsi confirmée. Cet éther a fonctionné ici comme un hydrate de cétone $(OH)^2 C (CO^2 C^2 H^5)^2$: c'est en effet sous cette forme qu'il manifeste généralement ses facultés, comme l'ont montré les recherches rappelées antérieurement.

CONCLUSIONS.

D'après les précédents résultats, la phénylisoxazolone se montre douée, à un haut degré, de remarquables aptitudes réactionnelles.

Par l'ensemble de ses propriétés, elle vient occuper une place importante parmi les composés hétérocycliques, dits *méthyléniques*, tels que les pyrazolones, l'indoxyle, l'oxythionaphène, etc., lesquels possèdent de puissantes affinités.

Comparable à ceux-ci dans de multiples circonstances, la phénylisoxazolone s'en éloigne cependant par diverses particularités. La présence de l'oxygène dans le noyau hétérocyclique imprime, en effet, à la molécule un caractère tout spécial. Il n'est pas sans intérêt, en parvenant au terme de cette étude, de préciser ces analogies et de mettre en évidence, d'autre part, les principales de ces différences.

I. Les aldéhydes aromatiques se condensent, dans des conditions très simples, avec la phénylisoxazolone, don-

nant ainsi une nouvelle série de matières colorantes, auxquelles j'ai proposé d'attribuer le nom d'*isoxazol-indogénides*. J'ai voulu marquer de la sorte leurs relations étroites avec les indogénides de Baeyer et les autres colorants de constitution voisine.

J'ai recherché les modifications provoquées, dans la coloration, par l'introduction d'*auxochromes* dans la molécule.

J'ai établi, pour ces substances, leur capacité à contracter, avec les sels métalliques et les acides, de véritables combinaisons colorées. L'*halochromie* a été reconnue ainsi comme un phénomène d'ordre général pour les divers groupes d'indogénides.

II. Les *paranitrosamines* aromatiques conduisent à des *azométhines*, caractérisées par leur coloration intense et par leur très grande fragilité. Mais, contrairement à ce qui existe pour des composés analogues, dérivant de molécules voisines, l'hydrolyse de ces azométhines ne permet pas d'obtenir ici une cétone hétérocyclique, par suite de la rupture du noyau.

Sous le nom d'*acides rubazoniques mixtes*, j'ai étudié quelques composés présentant, avec l'acide rubazonique de Knorr et, d'autre part, avec l'acide purpurique et la murexide, une intéressante similitude de propriétés et de constitution.

III. Les *dérivés azoïques mixtes de la phénylisoxazolone*, grâce à l'introduction du groupe azoïque, possèdent une stabilité assez grande; leurs colorations sont assez variables. J'ai signalé pour ces corps l'existence de l'*halochromie* et, comme conséquence, leur pouvoir additionnel vis-à-vis du chlorure stannique. Enfin, ils ne sont pas susceptibles d'être benzoylés ou acétylés : cette circonstance doit être attribuée à l'influence « stérique » de l'oxygène

hétérocyclique, car les composés correspondants de la 4-méthylcoumaranone (1) partagent la même inertie.

Les propriétés tinctoriales de ces matières colorantes se séparent nettement de celles des azoïques des pyrazolones ou de l'oxythionaphtène par leur sensibilité beaucoup plus considérable à l'action de la lumière : ce fait paraît dépendre de la stabilité chimique plus faible de la molécule.

IV. A l'aide des hydrazines substituées, la *dibromophénylisoxazolone* permet de préparer les hydrazones de la cétophénylisoxazolone et, en particulier, une *méthylphénylhydrazone*. Il convient de signaler, dans cette série, la non obtention d'une benzoylphénylhydrazone.

Ces hydrazones, par leur *identité* avec les dérivés azoïques mixtes, amènent ainsi à la discussion de leur constitution. La méthylation du benzène-azophénylisoxazolone par le diazométhane produit simultanément *deux éthers méthyliques isomères*; l'un d'eux est identique à la *méthylphénylhydrazone* précitée. On peut, dès lors, supposer la présence, dans ces composés, d'un atome d'hydrogène essentiellement labile, en état de perpétuelle vibration; il existerait par suite, au moins en solution, un état d'équilibre entre la forme azoïque et la forme hydrazone.

V. La phénylisoxazolone manifeste encore ses propriétés dans la production de *dérivés indigoïdes*. Mais, à l'inverse des pyrazolones et de quelques autres composés hétérocycliques, elle n'est pas susceptible d'être transformée, par oxydation, en un corps analogue au *bleu de pyrazol*. Elle ne présente pas, enfin, d'affinités suffisantes pour se condenser, dans des conditions convenables, avec l'isatine

(1) K. AUWERS, *Annalen*, t. CCCLXXXI, 1911, p. 275.

ou d'autres cétones hétérocycliques. En outre, les colorants indigoïdes de cette classe ne possèdent qu'à un degré très restreint des propriétés tinctoriales.

VI. L'*éther mésoxalique*, grâce à l'activité renforcée de son groupe carbonyle, peut réagir sur la phénylisoxazolone, mais son union a lieu avec deux molécules de ce corps, fournissant ainsi un composé incolore; le diazobenzène en provoque le dédoublement avec formation de benzène-azophénylisoxazolone.

On voit combien l'atome d'oxygène nucléaire apporte de perturbation dans les propriétés de la phénylisoxazolone, en diminuant notablement à la fois sa stabilité et sa capacité réactionnelle.

Vu et approuvé :

Paris, le 22 mai 1913.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 22 mai 1913.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Relations entre la coloration et la constitution des
corps organiques.

Vu et approuvé :

Paris, le 22 mai 1913.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 22 mai 1913.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

52320 PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS.
Quai des Grands-Augustins, 55.
